

1. Thermochemische Untersuchungen; von Julius Thomsen.

(Dritter Abschnitt. Die beiden ersten Abschnitte finden sich S. 65 und S. 201 dieses Bandes.)

III. Ueber die Säuren des Schwefels und Selen.

Dieser Abschnitt enthält die Untersuchungen über die Neutralisation und die Avidität der Schwefelsäure und Selen-säure, sowie über die Neutralisation der Unterschweifelsäure, der schwefligen und der selenigen Säure.

1. Die Schwefelsäure.

In dem ersten Abschnitt habe ich schon die Versuche bezüglich der Neutralisation des Natrons durch Schwefelsäure und der Reaction von Schwefelsäure auf schwefelsaures Natron mitgetheilt. Für die Neutralisationswärme habe ich gefunden

$$(\text{Na Aq}, \ddot{\text{S}} \text{ Aq}) = 15689^{\circ},$$

und für die Wärmetönung bei der Uebersättigung des schwefelsauren Natron die folgenden Gröfsen:

a	$(\text{Na} \ddot{\text{S}} \text{ Aq}, a \ddot{\text{S}} \text{ Aq})$
$\frac{1}{4}$	— 396°
$\frac{1}{2}$	— 631
1	— 935
2	— 1176
4	— 1341

Ich habe ferner mitgetheilt, daß diese Werthe mit hinlänglicher Approximation durch die Formel

$$(\ddot{\text{Na}} \ddot{\text{S}} \text{Aq}, a \ddot{\text{S}} \text{Aq}) = - \frac{a}{a + 0,8} 1650^{\circ},$$

ausgedrückt werden, und daß sich demnach die zwischenliegenden Werthe mit hinlänglicher Genauigkeit berechnen lassen. Ich habe hier nur hinzuzufügen, daß bei der Reaction von Natron auf schwefelsaures Natron keine meßbare Wärmetönung eintritt, wie es aus dem folgenden Versuche hervorgeht:

$$(\ddot{\text{Na}} \ddot{\text{S}} \text{Aq}, \ddot{\text{Na}} \text{Aq})$$

No.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
57	450	20°,7	19°,853	19°,360	19°,600	-2°	$\frac{1}{4}$	-8°

Es ist hier $p = 13$ Grm. eines $q = 0$.

Bezüglich der *Avidität* habe ich ebenfalls in der genannten Abhandlung die nöthigen Versuche mitgetheilt, aus welchen hervorgeht, daß die *Avidität der Schwefelsäure*, bezogen auf diejenige der Chlorwasserstoffsäure als Einheit, gleich 0,49 ist. Es ist demnach die Schwefelsäure in wässriger Lösung eine schwache Säure der Chlorwasserstoffsäure gegenüber; denn aus der Avidität folgt, daß wenn 1 Aeq. Schwefelsäure auf 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure und 1 Aeq. Natron gleichzeitig wirkt, sich das Natron theilt zwischen der Schwefelsäure und der Chlorwasserstoffsäure im Verhältniß von 0,49 : 1; es bilden sich demnach $\frac{1}{2}$ Aeq. schwefelsaures Natron und $\frac{2}{3}$ Aeq. Chlornatrium.

Die Wärmeabsorption bei der Uebersättigung des schwefelsauren Natrons mit Schwefelsäure beträgt, wie oben angegeben, für das erste Aequivalent Schwefelsäure 935°; von allen von mir untersuchten Säuren zeigt die Schwefelsäure die größte Wärmeabsorption bei der Reaction auf das entsprechende Natronsalz. Ich habe deshalb die Reaction der Schwefelsäure auf andere schwefelsaure Salze untersucht um über die Natur dieser Reaction etwas Genaueres zu erfahren, und werde jetzt die entsprechenden Versuche mittheilen.

Die Uebersättigung der schwefelsauren Salze mit Schwefelsäure wurde ganz in ähnlicher Art untersucht wie alle die vorhergehenden Reactionen. Gewöhnlich wurde $\frac{1}{4}$ Aeq. jedes der wirkenden Stoffe, jedes Aequivalent gelöst in 200 Aeq. Wasser, mit einander gemischt. In allen Fällen tritt eine Wärmeabsorption hervor. Die Versuche sind folgende:

(R \bar{S} Aq, \bar{S} Aq)

No.	R	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
58	K	16,2	16,275	16,357	16,088	-209 ^c	$\frac{1}{4}$	-824 ^c
		16,2	16,168	16,323	16,025	-203		
59	Am	17,2	17,325	17,326	17,133	-175	$\frac{1}{4}$	-706
		17,2	17,305	17,300	17,107	-178		
60	Mg	17,4	17,627	17,777	17,555	-135	$\frac{1}{4}$	-538
		17,4	17,650	17,988	17,675	-134		
61	Mn	17,4	17,832	17,550	17,565	-113	$\frac{1}{4}$	-452
		17,7	17,710	17,310	17,383	-113		
62	Fe	19,5	19,912	19,760	19,700	-110	$\frac{1}{4}$	-448
		19,5	19,812	19,362	19,445	-114		
63	Zn	17,0	17,325	17,433	17,260	-109	$\frac{1}{4}$	-440
		17,0	17,513	17,183	17,224	-111		
64	Co	19,5	19,560	18,713	19,069	-57	$\frac{1}{7}$	-413
		19,6	19,780	18,423	19,025	-61		
65	Ni	19,7	19,680	19,858	19,699	-65	$\frac{1}{6}$	-396
		19,7	19,576	19,890	19,662	-67		
66	Cu	18,2	17,500	18,010	17,663	-88	$\frac{1}{4}$	-338
		18,4	17,485	17,922	17,617	-81		

Die Berechnung geschieht nach der gewöhnlichen Formel. Es ist im Versuche No. 62 $p = 9,7$ Gr. und $q = 12^c$; in den übrigen Versuchen ist $p = 13$ Gr. und $q = 0$. In allen Versuchen ist $a = b = 450$ Gr. Wasser.

Wir erhalten demnach im Ganzen folgende Werthe:

R =	Na	K	Am	Mg	Mn
(R \bar{S} Aq, \bar{S} Aq) =	-935 ^c	-824 ^c	-706 ^c	-538 ^c	-452 ^c
R =	Fe	Zn	Co	Ni	Cu
(R \bar{S} Aq, \bar{S} Aq) =	-448 ^c	-440 ^c	-413 ^c	-396 ^c	-338 ^c

In Worten lassen sich die Resultate folgendermaßen ausdrücken:

- 1) Die Reaction der Schwefelsäure auf schwefelsaure Salze in wässriger Lösung ist von einer Wärmeabsorption begleitet.
- 2) Die Größe dieser Wärmeabsorption richtet sich nach der Basis des Salzes; sie ist am *größten* für das Natriumsalz und am *kleinsten* für das Kupfersalz.
- 3) Zwischen diesen beiden Metallen reihen sich die übrigen ein, ungefähr in der Ordnung, die der Affinität zwischen Schwefelsäure und den Basen entspricht.
- 4) Die Untersuchung über das Verhalten der Schwefelsäure zum Natronsalz zeigen, daß die Wärmeabsorption eine mit der Säuremenge wachsende Größe ist.

Bei der Untersuchung über die Avidität der Schwefelsäure benutzte ich die Reaction der Schwefelsäure auf Chlornatrium und diejenige der Chlorwasserstoffsäure auf schwefelsaures Natron; es zeigte sich im ersten Falle eine Entwicklung, im zweiten eine Absorption von Wärme. Ich habe nun versucht, ob dieses Phänomen auch bei andern Salzen als das Natronsalz stattfindet, und ob die Avidität von der Basis abhängig sey. Die Veruche umfassen demnach die Reaction der Schwefelsäure auf die Chloride der oben genannten 10 Metalle, und die Reaction der Chlorwasserstoffsäure auf die schwefelsauren Salze derselben Metalle.

Die Reaction der Schwefelsäure auf Chlormetalle. Die Versuche sind ganz in ähnlicher Art wie die vorhergehenden angestellt. Das Detail ist folgendes:

(R Cl Aq, S Aq)

No.	R	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
67	K	18,0	18,085	17,930	18,090	77 ^c	}	310
		18,0	18,048	18,013	18,116	78		
68	Am	16,0	16,840	16,428	16,716	78	}	324
		15,9	16,860	15,600	16,313	84		
69	Mg	17,8	18,049	18,162	18,222	118	}	465
		17,8	18,250	18,140	18,312	119		
		18,0	18,362	18,180	18,380	112		
		18,0	18,365	18,150	18,370	116		

No.	R	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
70	Mn	18,4	18,622	18,405	18,645	133 ^c	} $\frac{1}{4}$	528
		18,4	18,725	18,185	18,583	131		
71	Fe	19,6	19,370	19,648	19,649	138	} $\frac{1}{4}$	548
		19,6	19,575	19,715	19,782	136		
72	Zn	17,8	18,520	18,620	18,710	139	} $\frac{1}{4}$	562
		17,8	18,152	18,400	18,420	142		
73	Co	18,2	18,580	18,822	18,848	144	} $\frac{1}{4}$	576
		18,2	18,623	18,685	18,800	144		
74	Ni	16,5	16,700	17,112	17,052	142	} $\frac{1}{4}$	566
		16,5	16,745	17,120	17,075	141		
75	Cu	18,2	18,400	18,068	18,390	155	} $\frac{1}{4}$	626
		18,2	18,352	18,030	18,350	158		

In den Versuchen No. 67 bis 68 ist $p = 13$ Gr. und $q = 0$, in den übrigen Versuchen ist $p = 9,7$ Gr. und $q = 12^c$, in allen Versuchen ist $a = b = 450$ Gr. Für die Reaction der Schwefelsäure aufs Natriumsalz ist der Werth 244^c schon in der ersten Abhandlung gegeben. Die ganze Reihe wird dann:

R =	Na	K	Am	Mg	Mn
(R Cl Aq), \ddot{S} Aq) =	244 ^c	310 ^c	324 ^c	465 ^c	528 ^c
R =	Fe	Zn	Co	Ni	Cu
(R Cl Aq, \ddot{S} Aq) =	548 ^c	562 ^c	576 ^c	566 ^c	626 ^c

Die Resultate lassen sich folgendermaassen in Worten ausdrücken:

- 1) Die Reaction der Schwefelsäure auf in Wasser gelöste Chlormetalle ist von einer *Wärmeentwicklung* begleitet.
- 2) Die Grösse der Wärmeentwicklung ist bei gleicher Säuremenge von dem Metall der Chlorverbindung abhängig; sie ist am *kleinsten* für die Natriumverbindung, am *grössten* für die Kupferverbindung.
- 3) Zwischen dem Natrium und dem Kupfer stellen sich die übrigen Metalle in derselben Reihenfolge wie bei

der Reaction der Schwefelsäure auf schwefelsaure Salze.

- 4) Die Versuche mit dem Natriumsalz haben gezeigt, daß die Wärmeentwicklung mit der Menge der Schwefelsäure steigt.

Die Entwicklung von Wärme hat ihre Ursache in der stattfindenden Zersetzung der Chlorverbindung durch die mit einer größeren Neutralisationswärme begabten Schwefelsäure.

Die Reaction der Chlorwasserstoffsäure auf schwefelsaure Salze ist eine der vorhergehenden umgekehrte Reaction und sie ist wie zu erwarten von einer Wärmeabsorption begleitet, und für die Reaction der Chlorwasserstoffsäure auf das schwefelsaure Natron habe ich schon den Werth -1682° in den Abschnitt I gegeben. Die Versuche mit den übrigen schwefelsauren Salzen sind die folgenden:

(R S Aq, H Cl Aq)

No.	R	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
76	K	16,9	17,105	17,328	16,778	-400 ^c	} $\frac{1}{4}$	-1594
		16,8	16,805	16,940	16,438	-397		
77	Am	17,6	17,722	17,248	16,078	-368	} $\frac{1}{4}$	-1480
		17,5	17,425	17,712	17,162	-372		
78	Mg	16,5	16,470	16,360	16,063	-321	} $\frac{1}{4}$	-1296
		16,4	16,740	16,252	16,132	-327		
79	Mn	17,5	17,600	17,112	17,005	-317	} $\frac{1}{4}$	-1264
		17,5	17,543	16,873	16,858	-315		
80	Fe	17,4	17,580	16,990	16,940	-311	} $\frac{1}{4}$	-1246
		17,4	17,642	16,850	16,900	-312		
81	Zn	17,4	17,755	17,526	17,302	-308	} $\frac{1}{4}$	-1232
		17,0	17,600	17,455	17,188	-308		
82	Co	18,2	18,476	18,260	18,175	-175	} $\frac{1}{7}$	-1218
		18,3	18,400	18,195	18,107	-173		
83	Ni	17,4	17,352	16,895	16,903	-199	} $\frac{1}{8}$	-1191
		17,4	16,965	16,790	16,660	-198		
84	Cu	16,5	16,502	16,752	16,315	-286	} $\frac{1}{4}$	-1191
		16,5	16,555	16,450	16,187	-287		

Es ist in diesen Versuchen $p = 13$ Gr., $q = 0$ und $a = b = 450$ Gr. Die Resultate sind:

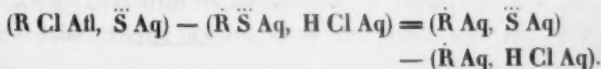
$R =$	Na	K	Am	Mg	Mn
$(\ddot{R} \ddot{S} \text{ Aq}, \text{H Cl Aq}) =$	-1682°	-1594°	-1480°	-1296°	-1264°
$R =$	Fe	Zn	Co	Ni	Cu
$(\ddot{R} \ddot{S} \text{ Aq}, \text{H Cl Aq}) =$	-1246°	-1232°	-1218°	-1191°	-1146°

oder in Worten ausgedrückt:

- 1) Die Reaction der Chlorwasserstoffsäure auf die schwefelsauren Salze ist von einer *Wärmeabsorption* begleitet.
- 2) Die Größe der Wärmeabsorption ist bei gleicher Säuremenge von der Basis des Salzes abhängig; sie ist am *größten* für das Natronsalz, am *kleinsten* für das Kupfersalz.
- 3) Zwischen dem Natrium und dem Kupfer kommen die übrigen Metalle in derselben Reihenfolge wie bei den Reactionen der Schwefelsäure auf die schwefelsauren Salze und auf die Chlormetalle.
- 4) Die Versuche mit dem Natriumsalz haben gezeigt, daß diese Wärmeabsorption mit der Menge der Chlorwasserstoffsäure wächst.

Die Absorption der Wärme hat ihre Ursache in der Zersetzung des schwefelsauren Salzes durch die mit einer geringeren Neutralisationswärme begabten Chlorwasserstoffsäure.

Die beiden letzten Reactionen sind einander gerade entgegengesetzt, und ich habe im Abschnitt I speciell für die Natriumverbindungen gezeigt, daß deshalb die Differenz zwischen den entsprechenden Werthen der beiden Reihen gleich ist der Differenz in der Neutralisationswärme der Schwefelsäure und der Chlorwasserstoffsäure auf die specielle Basis bezogen, oder daß



Es lohnt sich der Mühe, diese Differenzen theils unter sich, theils mit den älteren Bestimmungen von Favre und Silbermann zu vergleichen. Bekanntlich habe diese Experimentatoren die Neutralisationswärme der beiden Säuren mit den genannten 10 Basen bestimmt, und die Differenz zwischen diesen Gröfsen sollten demnach der obigen Differenz entsprechen. Es ist in der folgenden Tafel

$$A = (R \text{ Cl Aq, } \ddot{S} \text{ Aq})$$

$$B = (R \ddot{S} \text{ Aq, H Cl Aq})$$

$$A - B = (R \text{ Aq, } \ddot{S} \text{ Aq}) - (R \text{ Aq, H Cl Aq})$$

ndem für den letzten Werth theils der aus obigen Versuchen resultirende, theils der aus Favre und Silbermann's Versuchen abgeleitete Werth angeführt ist. Man findet dann:

R	A	B	A - B	
			Thomsen	Favre und Silbermann
Na	244 ^c	— 1682 ^c	1926 ^c	682 ^c
K	310	— 1594	1904	427
Am	324	— 1480	1804	1154
Mg	465	— 1296	1761	1220
Mn	528	— 1264	1792	840
Fe	548	— 1246	1794	1044
Zn	562	— 1232	1794	2148
Co	576	— 1218	1794	1406
Ni	566	— 1191	1757	1520
Cu	626	— 1146	1772	1304

Die vierte Spalte enthält die Werthe für die Differenz $A - B$ so wie sie aus meinen Versuchen folgten. Man sieht gleich, dafs für die acht letzten Metalle, von welchen sieben der Magnesiagruppe angehören, die Zahlen als gleich grofs betrachtet werden können, denn sie weichen vom Mittel 1783^c nur um + 24^c und — 26^c ab; für die Alkalimetalle fallen diese Zahlen etwas höher aus, ungefähr um 1 Proc. der Neutralisationswärme. Dieses stimmt auch mit der Erfahrung überein; denn schon in den ersten Stadien der thermochemischen Untersuchungen hatte Hess gefunden, dafs bei den doppelten Zersetzungen zweier Salze keine

Wärmetönung eintritt, wenn die gebildeten Verbindungen in Lösung bleiben; er nannte dieses Phänomen *Thermoneutralität*, und ich habe schon vor 15 Jahren (d. Ann. Bd. 88, S. 361) die theoretische Begründung desselben gegeben. Es folgt aus diesem Phänomen, daß eine constante Differenz in der Neutralisationswärme der Säuren der beiden Salzen stattfindet; aber die Differenz $A - B$ ist eben die Differenz der Neutralisationswärme der beiden Säuren, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure. Meine schärferen Bestimmungen scheinen darauf hinzudeuten, daß diese Differenz nur constant ist für die Glieder jeder (isomorphen) Gruppe von Basen, daß sie aber mit der Art der Basis wechselt. Für die Basen der Gruppe R^2O^3 ist die Differenz eine ganz andere, wie ich später in einem speciellen Aufsatz zeigen werde.

Vergleichen wir die Zahlen der vierten Spalte mit denjenigen der fünften, so zeigt sich ein sehr großer Unterschied. Während die von mir bestimmten Werthe sich einander sehr nähern, ist ein Unterschied von 1700° zwischen den einzelnen Gliedern der von Favre und Silbermann bestimmten Zahlen. Bedenken wir ferner, daß eine der Bestimmungen, bei welchen die Abweichung sehr groß ist, nämlich die Zahl für Natrium, von mir nach zwei ganz verschiedenen Methoden, direct und indirect, bestimmt worden ist und die Zahlen 1926. und 1949° gegeben hat, während F. und S. nur 682° gefunden haben, so unterliegt es keinem Zweifel, daß die von den genannten Forschern bestimmten Werthe falsch sind. Die Ursache der großen Fehler in diesen Bestimmungen liegt in der Anwendung des sogenannten *Quecksilber-Calorimeters*, welches für genaue Bestimmungen durchaus nicht anwendbar ist; ich werde die Sache später näher besprechen.

Die drei eben mitgetheilten Versuchsgruppen lassen sich nun benutzen für die Untersuchung über den Einfluss der Basis auf die Avidität der Säuren und speciell auf die Avidität der Schwefelsäure im Verhältniß zur Chlorwasserstoffsäure. Die Untersuchung wird ganz in der Art geführt,

wie ich es im Abschnitt I gelehrt habe; es handelt sich namentlich nur darum zu bestimmen, wie groß die Zersetzung in den einzelnen Fällen sey, wenn z. B. ein Aequivalent Chlorwasserstoffsäure auf ein Aequivalent schwefelsaures Salz der verschiedenen Basen einwirkt. Freilich würde es für die genaue Lösung dieses Problems nothwendig seyn, die Variation der Wärmetönung bei der Uebersättigung der schwefelsauren Salze mit Schwefelsäure je nach der Menge der Säure zu kennen; man kann aber sicher, ohne einen bemerkenswerthen Fehler zu machen, die Variation proportional derjenigen für das schwefelsaure Natron setzen, so daß die Wärmeabsorption bei gleicher Säuremenge sich verhalten würde zu derjenigen des Natronsalzes, wie die Wärmeabsorptionen bei den Reactionen von einem Aequivalent Schwefelsäure auf ein Aequivalent des fraglichen Salzes und des Natronsalzes; z. B. die Wärmeabsorption bei Reaction von zwei Aequivalenten Schwefelsäure auf ein Aequivalent schwefelsaures Zinkoxyd wäre demnach

$$-\frac{440}{935} 1176^\circ = -552^\circ,$$

indem 1176° die Wärmeabsorption bei Einwirkung von 2 Aequivalenten Schwefelsäure auf 1 Aequivalent schwefelsauren Natron ist.

Die folgende Tabelle enthält die hierher gehörigen Werthe, es bezeichnet:

- $A = (R \text{ Cl Aq, } \ddot{S} \text{ Aq})$
 $B = (R \ddot{S} \text{ Aq, H Cl Aq})$
 $A - B = (R \text{ Aq, } \ddot{S} \text{ Aq}) - (R \text{ Aq, H Cl Aq})$
 $C = (R \ddot{S} \text{ Aq, } \ddot{S} \text{ Aq})$
 $D = \text{die Größe der Zersetzung bei der Reaction } B,$
 $E = \text{die daraus abgeleitete Avidität der Schwefelsäure.}$

R	A	B	A-B	C	D	E
Na	244*	-1682 ^c	1926 ^c	-935 ^c	0,67	0,515
K	310	-1594	1904	-824	0,65	
Am	324	-1480	1804	-706	0,65	
Mg	465	-1296	1761	-538	0,59	
Mn	528	-1264	1792	-452	0,59	0,724
Fe	548	-1246	1794	-448	0,58	
Zn	562	-1232	1794	-440	0,57	
Co	576	-1218	1794	-413	0,57	
Ni	566	-1191	1757	-396	0,58	
Cu	626	-1146	1772	-338	0,56	

Die Betrachtung der Spalte *D* zeigt, dass die Gröfse der Zersetzung gleich grofs ist, es mag 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure auf 1 Aeq. schwefelsaures Natron, Kali oder Ammoniak einwirken; in allen drei Fällen wird 0,66 Aeq. des Salzes zersetzt. Wenn dagegen 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure auf ein Aequivalent der schwefelsauren Salze der Magnesiagruppe einwirkt, wird ein geringerer Theil des Salzes, 0,58 Aequivalent, zersetzt. Da nun die Avidität der Schwefelsäure, auf diejenige der Chlorwasserstoffsäure als Einheit bezogen, durch das Verhältnifs des unzersetzten zum zersetzten Theil des schwefelsauren Salzes bestimmt wird, so ist demnach die Avidität in den beiden Fällen

$$\frac{0,34}{0,66} = 0,515 \text{ und } \frac{0,42}{0,58} = 0,724.$$

Die Avidität der Schwefelsäure ist demnach in den Alkalisalzen gröfser als in den Salzen der Magnesiareihe, in jeder einzelnen Gruppe aber als eine constante Gröfse zu betrachten.

Ich habe im Abschnitt I bei der Untersuchung über das Berthollet'sche Affinitätsgesetz die Affinität der Schwefelsäure im Natronsalz genau untersucht und den Werth 0,49 gefunden; es ist deshalb ziemlich wahrscheinlich, dass das Mittel der Avidität der Schwefelsäure in den Alkalisalzen 0,5 ist oder gerade $\frac{1}{2}$ derjenigen der Chlorwasserstoffsäure; mit voller Schärfe lassen sich diese Gröfsen nicht bestimmen. Wäre die Gröfse der Zersetzung 0,667 anstatt 0,66, so würde die Avidität gerade $\frac{1}{2}$ für die Alkalisalze; wäre

ferner die Gröſſe der Zersetzung in der Magnesiagruppe 0,585 anstatt 0,58, so würde die Avidität in dieser Gruppe $0,415 : 0,585 = 0,707 = \frac{1}{2}$. Ich mache nur auf diesen möglichen Fall aufmerksam, ohne ein weiteres Gewicht auf dieses vielleicht zufällige Zusammentreffen zu legen. Ferner muß ich eine andere, vielleicht auch zufällige Eigenschaft dieser Zahlen hervorheben: wäre die Avidität der beiden Säuren gleich groß, so müßte die Gröſſe der Zersetzung 0,5 seyn; nun weicht der gefundene Werth für die eine Gruppe um 0,08, für die andere um 0,16 oder gerade um das Doppelte davon ab.

2. Die Selensäure.

Die Selensäure ist der Schwefelsäure in chemischer Beziehung äußerst ähnlich und es war deshalb zu erwarten, daß diese beiden Säuren auch in thermischer Beziehung eine große Aehnlichkeit zeigen würden. Die Untersuchung ist auf die drei schon öfters besprochenen Prozesse beschränkt: auf die Neutralisation mittelst Natron, die Uebersättigung des Natronsalzes durch Selensäure und die Zersetzung desselben durch Salpetersäure. Die Versuche sind wie gewöhnlich angestellt, und das Detail ist folgendes:

(Na Aq, Se Aq)

No.	T	t _a	t _b	t _c	r	s	pro. Aeq.
85	18,6	18,628	19,220	21,005	1900°	} $\frac{1}{8}$	15196°
86	18,6	18,878	19,205	21,112	1899		

No.	t ₁	t ₂	t ₃	t ₄	t ₅	t ₆
85	21,000	20,995	20,990	20,985	20,980	20,975
86	21,112	21,105	21,100	21,090	21,082	21,075

Es ist $a = b = 450$ Gr.; $p = 9,7$ Gr. und $q = 10^{\circ}$.

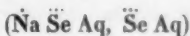
Die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation der Selensäure mittelst Natron ist demnach

(Na Aq, Se Aq), = 15196°;

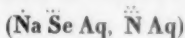
sie nähert sich bis auf 3 Procent der Neutralisationswärme der Schwefelsäure, welche 15689° ist, während sie bedeu-

tend höher als die der Chlorwasserstoffsäure ist, für welche sie 13740° beträgt.

Die Versuche über die Reaction des selensauren Natrons auf Selensäure und auf Salpetersäure sind die folgenden:



No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
87	17,3	17,510	16,938	17,150	-48°	$\frac{1}{3}$	-432°



88	17,5	17,252	18,170	17,550	-126	$\frac{1}{9}$	-1134
----	------	--------	--------	--------	------	---------------	-------

Es ist in beiden Versuchen $a = b = 400$ Gr., $p = 9,7$ Gr. und $q = 10^\circ$.

Der Versuch No. 87 zeigt demnach, daß bei der Einwirkung der Selensäure auf selensaures Natron eine starke Wärmeabsorption stattfindet; sie ist aber bedeutend kleiner als die Wärmeabsorption bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das entsprechende Natronsalz, für welche Reaction oben - 935° gefunden ist.

Aus dem Versuche No. 88 geht hervor, daß die Acidität der Selensäure derjenigen der Schwefelsäure sehr nahe liegt. Genau läßt sie sich aus diesen Versuchen nicht berechnen, denn dazu wäre erforderlich, daß man die Variation der Wärmeabsorption bei der Reaction der Selensäure auf das Natronsalz bei verschiedenen Säuremengen kenne; nehmen wir aber an, daß diese sich in ähnlicher Art wie bei der Schwefelsäure ändere, so würde eine Zersetzung von $\frac{2}{3}$ Aequivalent selensaures Natron im Versuche No. 88 einer Wärmeabsorption von

$$-\frac{2}{3}(15196^\circ - 13617^\circ) - \frac{1}{3} 432 \cdot \frac{1176}{935} = -1234^\circ$$

entsprechen, welche GröÙe nicht bedeutend von der gefundenen GröÙe 1134° abweicht, wenn man bedenkt, daß im Versuche No. 88 jeder mögliche Fehler mit 9 multiplicirt ist, weil $s = \frac{1}{9}$.

3. Die schweflige Säure.

Die schweflige Säure habe ich nur bezüglich der Neutralisation untersucht; die Versuche waren anfangs mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, wegen der Flüchtigkeit und leichten Oxydation der Säure, die aber später vollständig überwunden wurden. Die schweflige Säure wurde wie alle die übrigen Säuren in wässriger Lösung benutzt, sie war völlig frei von Schwefelsäure. Es wurde wie gewöhnlich $\frac{1}{2}$, 1 und 2 Aequivalente der Säure mit 1 Aeq. Natron zusammengebracht; die Versuche sind die folgenden:

(Na Aq, α S Aq)

No.	α	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
89	$\frac{1}{2}$	450	450	16,3	16,712	16,080	18,395	1831 ^c	$\frac{1}{4}$	7332 ^c
				16,3	16,735	16,120	18,430	1835		
90	1	450	450	16,0	16,220	15,990	18,070	1799	$\frac{1}{8}$	14484
				16,0	16,860	16,065	18,450	1822		
91	2	300	600	16,2	16,627	16,175	17,775	1326	$\frac{1}{17}$	15870
				16,2	16,500	16,265	17,785	1319		

Es ist $p = 9,7$ Gr. und $q = 10^\circ$.

Das Resultat dieser Versuche ist demnach

α	(Na Aq, α S Aq)
$\frac{1}{2}$	7332 ^c
1	14484
2	15870

oder in Worten:

1) Die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation des Natrons mittelst schwefliger Säure steigt der Säuremenge proportional, bis diese 1 Aequivalent gegen 1 Aeq. Natron beträgt. In dieser Beziehung ist das Verhalten der schwefligen Säure ganz analog demjenigen der schon besprochenen Säuren, der Schwefelsäure, Salpetersäure und der Wasserstoffsäuren des Chlor, Brom, Jod, Fluor und Cyan. Die Wärmeentwicklung für 1 Aeq. Säure beträgt 14484^c, ist dem-

nach g
Brom-
der S
2)
Aequiv
und w
meentv
15870^c
verschi
sen Sä
ein Ae
hervor.
Theori
kann, i
wir die

Bei
nach d
wicklun
Säure
Wärme
ten die
verschie
chiede
lichen

Die
chemis
mischen
Lösung

nach größer als diejenige der Salpetersäure und der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, aber kleiner als diejenige der Schwefelsäure, Sensäure und Fluorwasserstoffsäure.

2) Wenn die Menge der schwefligen Säure über ein Aequivalent hinaussteigt, wächst auch die Wärmeentwicklung und wenn ihre Menge 2 Aequivalente beträgt, ist die Wärmeentwicklung um etwa 10 Procent gewachsen; sie ist dann 15870°. In dieser Beziehung ist die schweflige Säure ganz verschieden von allen besprochenen Säuren; denn bei diesen Säuren bringt eine Vermehrung der Säuremenge über ein Aequivalent eine Verminderung der Wärmeentwicklung hervor. Bei der Schwefelsäure, die nach der herrschenden Theorie ebenso wie die schweflige Säure saure Salze bilden kann, ist sogar die Wärmeabsorption am größten. Fassen wir die Zahlen für die beiden Säuren zusammen:

α	(Na Aq, α S Aq)	(Na Aq, α S Aq)
$\frac{1}{2}$	7841°	7332°
1	15689	14484
2	14754	15870

Bei gleichen Aequivalenten Säure und Basis giebt demnach die Schwefelsäure eine um 1205° größere Wärmeentwicklung als die schweflige Säure; bei der doppelten Menge Säure giebt aber die Schwefelsäure eine um 1116° geringere Wärmeentwicklung als die schweflige Säure. Das Verhalten dieser beiden Säuren in dem sauren Salze ist ein ganz verschiedenes, und diese besitzen demnach wohl eine verschiedene Constitution. Wir werden bald mit vielen ähnlichen Neutralisationsphänomenen Bekanntschaft machen.

4. Die selenige Säure.

Die selenige Säure ist der schwefligen Säure in ihrem chemischem Verhalten sehr ähnlich und zeigt auch in thermischer Beziehung mit dieser die größte Aehnlichkeit. Die Lösung der Säure wurde durch Auflösen von sublimirter

seleniger Säure in Wasser dargestellt und das Aequivalent des Selen als 39,7 angenommen.

Die Neutralisationsversuche haben folgende Resultate ergeben:

(Na Aq, α Se Aq)

No.	α	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
		Na	Se							
92	$\frac{1}{2}$	450	450	19,3	19,110	18,748	19,860	859 ^c	$\frac{1}{3}$	6872 ^c
93	1	450	450	19,3	19,283	19,295	21,135	1689	$\frac{1}{3}$	13512
94	2	300	600	19,0	18,135	18,640	19,820	1231	$\frac{1}{12}$	14772

Es ist $p = 9,7$ Gr. und $q = 10^\circ$.

Die Resultate sind demnach ganz denjenigen der schwefligen Säure analog; die Wärmeentwicklung steigt bei Neutralisation des Natrons mit seleniger Säure proportional der Säuremenge, bis sie 1 Aequivalent beträgt; ein Ueberschuss von Säure bringt eine Vermehrung der Wärmeentwicklung hervor, die für das zweite Aequivalent 1260^c beträgt.

Ebenso wie die Selensäure sich der Schwefelsäure analog verhält, nur eine etwas kleinere Neutralisationswärme als die der Schwefelsäure besitzt, so ist das Verhalten der selenigen Säure ganz demjenigen der schwefligen Säure analog, nur dass die Wärmeentwicklung für die erstere Säure etwas kleiner ist als für die letztere; es ist nämlich:

α	(Na Aq, α S Aq)	(Na Aq, α Se Aq)
$\frac{1}{2}$	7332 ^c	6872 ^c
1	14484	13512
2	15870	14772

5. Die Unterschwefelsäure.

Für diese Säure habe ich vorläufig nur die Neutralisationswärme bestimmt; es ist gefunden:

(Na Aq, S² O³ Aq)

N	T	t ₁	t ₂	t ₃	r	s	pro Aeq.
95	19,0	18,960	19,500	20,465	1131 ^c	} $\frac{1}{3}$	13536 ^c
	19,5	18,915	19,485	20,428	1125		

Es ist $a = b = 450$ Gr.; $p = 9,7$ Gr. und $q = 10^c$.

Das Resultat ist demnach, daß die Unterschweifelsäure eine Neutralisationswärme besitzt,

$$(\text{Na Aq, S}^2\text{O}^3\text{Aq}) = 13536^c,$$

die derjenigen der Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure sehr nahe liegt, aber bedeutend kleiner ist als diejenige der Schwefelsäure und der schwefligen Säure.

Die Hauptresultate der in diesem Abschnitt mitgetheilten Versuche sind demnach:

1. Die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation der Säuren des Schwefels und Selens mittelst Natron steigt der Säuremenge proportional, bis diese 1 Aequivalent für jedes Aequivalent Natron erreicht hat, und beträgt für

Schwefelsäure	15689 ^c
Selensäure	15196
Schweflige Säure	14484
Unterschweifelsäure	13512.

2. Wenn zu dem Natronsalz dieser Säuren ein zweites Aequivalent Säure hinzugefügt wird, entsteht bei der Schwefelsäure und Selensäure eine Wärmeabsorption, die bezugsweise 935 und 432^c beträgt. Bei der schwefligen und selenigen Säure tritt aber unter diesen Umständen eine bedeutende Wärmeentwicklung auf, die bezugsweise 1386 und 1260^c beträgt. Zwei Aequivalente Schwefel- oder Selensäure geben demnach mit 1 Aequivalent Natron eine geringere, 2 Aequivalente schweflige oder selenige Säure dagegen eine grössere Wärmeentwicklung als 1 Aequivalent der genannten Säuren. Die gefundenen Zahlen sind:

Q	(Na Aq, 2 Q Aq)
SO ³	14754 ^e
Se O ³	14767
SO ²	15870
Se O ²	14772

3. Die Avidität der Schwefelsäure ist 0,49 derjenigen der Chlorwasserstoffsäure, und die Avidität der Selenensäure liegt derjenigen der Schwefelsäure sehr nahe.

4. Die Avidität der Schwefelsäure (und wahrscheinlich auch diejenige der andern Säuren) ändert sich mit der Natur der Basis; für die Gruppe der Alkalien ist sie im Mittel 0,51, für die Oxyde der Magnesiareihe ist sie im Mittel 0,72.

5. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die normalen Salze der Alkali- und der Magnesiareihe zeigt sich eine Wärmeabsorption, die mit der Menge der Säure sich einem Maximum nähert. Die Gröfse der Wärmeabsorption ist bei gleicher Säuremenge am grössten für das Natronsalz und am kleinsten für das Kupfersalz.

6. Auch bei Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf die schwefelsauren Salze tritt eine Wärmeabsorption ein, dagegen zeigt sich eine Wärmeentwicklung bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die gelösten Chlormetalle; die Gröfse der Wärmetönung ist verschieden für die verschiedenen Basen, die aber eine ganz ähnliche Reihe bilden wie sub 5 angegeben. Die Ursache dieser Wärmetönungen ist die eintretende chemische Zersetzung.

7. Die Differenz der sub 6 gedachten Wärmetönungen ist gleich der Differenz in der Neutralisationswärme der beiden Säuren, bezogen auf die fragliche Basis.

8. Die von Favre und Silbermann bestimmten Neutralisationswärmen der Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure mit den verschiedenen Basen sind mit bedeutenden Fehlern behaftet.

Kopenhagen, im August 1869.

Zu
welch
word
über
1851
übera
drei v
Mar i
deckt
weise
res d
ohne
unter
terial
stimm
denen
sämm
zurück
desse
ist e
durch
Wäh
Grund
am e
hält
den
Die
durch
ist e

II. Mineralogische Mittheilungen; von G. vom Rath.

(Schluß von S. 496).

40. Ueber Humitkrystalle des zweiten Typus vom Vesuv.

Zu den wichtigsten und merkwürdigsten Arbeiten, durch welche die Mineralogie in den letzten Jahrzehnten bereichert worden ist, gehört unzweifelhaft Scacchi's Abhandlung über den Humit (d. Ann. 3. Ergänzungsband, S. 161 bis 184, 1851). Es wird uns durch dieselbe die Kenntniß eines überaus flächenreichen Systems erschlossen, dessen Krystalle drei verschiedene Ausbildungsweisen, Typen, zeigen. Bereits Marignac, dem wir so viele schöne und wichtige Entdeckungen verdanken, hob die verschiedenartige Ausbildungsweise der Humitkrystalle hervor, im Jahre 1846 (s. *Archives d. sciences phys. et natur.* T. IV, p. 152 bis 157, 1847), ohne indeß die drei Krystallmodificationen so bestimmt zu unterscheiden, wie Scacchi, dem ein ungleich reicheres Material zu Gebote stand. Jeder dieser Typen ist durch bestimmte Flächen ausgezeichnet, welche fast sämmtlich von denen der andern verschieden sind. Wohl lassen sich sämmtliche Flächen des Systems auf dieselbe Grundform zurückführen; während dieß aber für die Flächen ein und desselben Typus mittelst einfacher Ableitungszahlen geschieht, ist es in Bezug auf die Flächen verschiedener Typen nur durch mehr oder weniger verwickelte Zahlen möglich. Wählen wir für die Krystalle eines jeden Typus diejenigen Grundformen, durch welche sich die zugehörigen Flächen am einfachsten darstellen lassen, so haben dieselben das Verhältniß zweier Axen gleich, während die dritten Axen in den drei Typen sich verhalten wie die Zahlen 45:63:35. Die Verschiedenheit dieser drei Typen, welche bald auch durch Rammelsberg in chemischer Hinsicht bestätigt wurde, ist eine in der Mineralogie bisher fast einzig dastehende

Thatsache, so dafs Scacchi nicht ohne Grund bemerkt, dafs die jetzigen krystallographischen Kenntnisse nicht ausreichen, um die Ursache jener aufsergewöhnlichen Erscheinung anzugeben. So wenig aus den bisher bekannten krystallographischen Gesetzen die Typen des Humits sich erklären lassen, so wenig sind an andern natürlichen (mit Ausnahme des Dimorphins nach Scacchi) oder künstlichen krystallisirten Verbindungen ähnliche Thatsachen bisher wahrgenommen worden, welche eine Mehrheit der Typen wie ein allgemeineres krystallographisches Gesetz betrachten liefsen. Zu einer Zeit als nur vom kohlensauren Kalk eine Heteromorphie bekannt war, mufste die Thatsache vollkommen räthselhaft erscheinen, dadurch aber, dafs dieselbe Eigenschaft an einer so grofsen Zahl von Körpern, zusammengesetzten wie einfachen, aufgefunden wurde, ist jene Thatsache zwar nicht erklärt, aber sie ist zu einer allgemeineren Naturerscheinung geworden. Die Heterotypie des Humits ist indefs eine isolirte Thatsache geblieben.

In der längeren Reihe von Jahren seit Scacchi's denkwürdiger Arbeit ist nur ein wesentlicher Beitrag zur krystallographischen Kenntnifs des Humits erschienen, von Fr. Hessenberg (*Mineralog. Not. I. Forts.*, S. 14 bis 20; 1858). Hessenberg behandelt zunächst die damals noch streitige Frage, welchem Krystallsystem der Humit angehöre, ob dem monoklinen nach der Ansicht Phillips, oder dem rhombischen nach der Untersuchung Marignac's und Scacchi's, und entscheidet sich für letzteres. Seine Zeichnungen der dreierlei Typen in schiefen Projectionen waren um so verdienstvoller, als die trefflichen Figuren, welche Scacchi's Aufsatz beigegeben sind, nur gerade Projectionen darstellen. Solche Zeichnungen, so genügend sie für denjenigen sind, der mit dem äufsern Ansehen der Krystalle vertraut ist, so wenig vermögen sie eine deutliche Anschauung dem zu geben, der die Krystalle nicht kennt. Ich glaube dafs diefs, verbunden mit der relativen Seltenheit etwas gröfserer, deutlicher Humitkrystalle, die Ursache ist, weshalb nur sehr wenige Mineralogen eine einigermafsen

genaue Vorstellung der drei Humittypen besitzen. Hessenberg beschreibt ein an Krystallen des II. Typus bisher nicht beobachtetes Zwillingsgesetz, welches nach Scacchi auf den I. und III. Typus beschränkt ist, und welches zu erwähnen wir unten noch Gelegenheit haben werden. — Es kann meine Absicht nicht seyn, weder über den Humit im Allgemeinen noch über einen Typus im Besondern vollständige Mittheilungen zu machen. Diefs einer spätern Zeit vorbehaltend, haben wir es jetzt nur mit den Krystallen eines einzigen Auswürflings der Krantz'schen Sammlung zu thun, welche mehrere neue Thatsachen erkennen lassen, und in der That in ihrer polysynthetischen Verwachsung zu den merkwürdigsten Erscheinungen der Mineralogie gerechnet werden können. — Der Auswürfling stellt ein fast reines Aggregat von körnigem Kalke dar. Eine Neigung zum schiefrigen Gefüge wird dadurch hervorgebracht, daß der Kalkspath in verschiedenen Lagen eine etwas verschiedene Farbe besitzt, theils ganz rein, theils mit äußerst kleinen Periklas-Körnchen streifenweise erfüllt ist. Die Humitdruse öffnet sich entsprechend der Parallelstructur des Handstücks, und umschließt die zierlichsten prismatischen Krystalle von lichtgelblicher Farbe mit einem Stich ins Braune, in Begleitung von Kalkspath-Krystallen mit matten gerundeten Flächen. Die Humite sind sämmtlich Zwillinge oder Drillinge, deren polysynthetische Zusammensetzung wir an einem treu nach der Natur gezeichneten Krystall Fig. 13 darlegen wollen. Die Figur ist eine gerade Projection auf eine Ebene normal zu derjenigen Richtung, in welcher der Krystall zur Säule ausgedehnt ist. In der Zone der verticalen Flächen bemerkt man drei einspringende Kanten, welche den Gränzen der drei Individuen entsprechen. Noch eine vierte verticale Zwillingegränze ist vorhanden zwischen den Flächen *A* und *e*, sie ist aber nicht durch eine einspringende, sondern durch eine ausspringende Kante bezeichnet. Wie diese vier Gränzlinien es schon andeuten, zerfällt unser Krystall in vier Stücke, von denen zwei von einander getrennt, zweien Individuen angehören, während die beiden andern,

gleichsam durch eine schmale Brücke am Scheitel der Gruppe verbunden, ein und dasselbe Individuum bilden. Das letztere herrschende Individuum ist in der Zeichnung nicht schraffirt, während die beiden andern durch eine horizontale resp. verticale Schraffirung bezeichnet sind. Bei der Deutung der Flächen der Zuspitzung werden wir durch einspringende Kanten nicht unterstützt, da hier sämtliche neun Flächen in ausspringenden Kanten sich begegnen. Dies nebst der Kleinheit des ganzen Gebildes (der grössere Querdurchmesser des in der Figur dargestellten Zwillingsprismas beträgt kaum mehr als $\frac{1}{2}^{\text{mm}}$) machten die Erkennung der Gruppe zu einer ebenso schwierigen wie anziehenden Aufgabe. Um unsern verwickelten Drilling vollkommen zu verstehen, wollen wir zunächst ein einfaches Individuum Fig. 14 und 14a, von denjenigen Flächen umgränzt, welche auch in unserer Gruppe erscheinen, dann einen symmetrisch ausgebildeten Durchkreuzungszwilling Fig. 15 und 15a betrachten. Nicht leicht zu entscheiden ist die Frage, wie die Krystalle des Humits zu stellen sind. Zwei Gesichtspunkte können hier leitend seyn, und eine verschiedene Aufstellung rechtfertigen: die Hemiëdrie und die Zwillingsbildung. Gewisse Combinationsgestalten des Humits, und zwar namentlich des zweiten und dritten Typus, unterliegen bekanntlich einer eigenthümlichen Hemiëdrie, welche rhombische Octaëder in schiefe rhombische Prismen verwandelt. Als Beispiel für diese Art der Hemiëdrie pflegte man früher vorzugsweise den Wolfram anzuführen. Doch gelang es Hrn. Des Cloizeaux, nach gefälliger brieflicher Mittheilung, durch die optische Untersuchung eines in dünnen Platten durchsichtigen Wolframkrystalls von Bagewka im Ural den monoklinen Charakter nachzuweisen und so das Ergebniss seiner frühern goniometrischen Messungen, an kleinen Krystallen der Umgebung von Limoges angestellt, zu bestätigen. Demnach würde der Humit wohl jetzt das einzige Beispiel der oben erwähnten Hemiëdrie seyn. Will man nun diesen durch Hemiëdrie entstandenen schiefen Prismen eine analoge Stellung geben, wie den schiefen Prismen (Hemipyramiden) des mo-

noklin
dafs il
Ebene
folgte
Stellu
lingsb
jenige
erz, S
besitz
mas z
wisse
sen.
ben Z
Typen
genau
Kryst
zu ve
Olivin
man
man
ander
natur
lingsv
hervo
Richt
hende
strebe
tiale
D
Fall
zerer
verw
jene
Dies
ständ
dadu

monoklinen Systems, so muß man sie natürlich so wenden, daß ihre schiefen Kanten in einer der Längsfläche parallelen Ebene liegen. Diese Stellung wählte Scacchi, und ihm folgten Hessenberg und Des Cloizeaux. Eine andere Stellung ergibt sich indeß, wenn man sich durch die Zwillingbildung leiten läßt. Der Humit gehört nämlich zu denjenigen Mineralien, welche, gleich dem Aragonit, Weisbleierz, Strontianit, Kupferglanz etc., ein Prisma von nahe 120° besitzen und, indem sie eine oder beide Flächen dieses Prismas zu Ebenen der Zwillingverwachsung nehmen, eine gewisse Hinneigung zur hexagonalen Ausbildung erkennen lassen. Das reiche System des Humits besitzt sogar in derselben Zone zwei Prismen jener Art, welche bei verschiedenen Typen als Zwillingsebenen fungiren. Man ist nun bei den genannten Mineralien fast allgemein übereingekommen, die Krystalle so zu stellen, daß jene Prismen von nahe 120° zu verticalen Prismen werden. Ist diese Stellung für den Olivin bisher nicht allgemein adoptirt, so geschah es, weil man die Zwillinge dieses Minerals noch nicht kannte, als man sich für eine bestimmte Aufstellung entschied. Welche andere Stellung könnte für den Aragonit, das Weisblei etc. naturgemäßer seyn, als diejenige, in welcher bei der Drillingsverwachsung eine Analogie mit dem hexagonalen System hervortritt? Sind zugleich die Krystalle verlängert in der Richtung des Zwillingprismas, wie es bei den in Rede stehenden Humiten der Fall ist, so wird man nur mit Widerstreben darauf verzichten, jene Richtung zugleich zur Verticalen zu machen.

Diese letztere Erwägung mag es für den vorliegenden Fall rechtfertigen, die prismatisch verlängerten Krystalle unserer Humite des Typus II mit Rücksicht auf ihre Zwillingverwachsung aufrecht zu stellen, um so mehr, da dieselben jene oben erwähnte monokline Hemiëdrie nicht zeigen. Diese Stellung wähle ich lediglich zum Zwecke des Verständnisses unserer Gruppe, da ich glaube, daß dasselbe dadurch erleichtert werde, ohne in Bezug auf das Für und

Wider der einen oder der andern Aufstellung eine Entscheidung zu wagen.

Die Fig. 14 und 14a zeigen einen einfachen Humitkry-
stall mit holoëdrischer Ausbildung, wie denn unsere Gruppe
zwar ein recht unregelmäßiges Auftreten der Flächen zeigt,
nicht aber jene Hemiëdrie, welche nach Scacchi die Kry-
stalle des zweiten Typus »fast immer« auszeichnet. In
Scacchi's Aufstellung würde die Fläche A Basis, die Pris-
men ee^2 zu Längsprismen werden. Die Flächenbuchstaben
sind die von Scacchi angewandten, s. a. a. O. Tafel II,
Fig. 2, 4, 6, 7. I sind die Formeln der Flächen in Bezug auf
die Stellung unserer Fig. 14; II in Bezug auf die von
Scacchi gewählte Stellung mit Hinzufügung der Bezeich-
nung von Des Cloizeaux.

I.	II.
$A = (a : \infty b : \infty c); \infty \bar{P}\infty$	$(c : \infty a : \infty b); oP; p$
$e = (a : 3b : \infty c); \infty \bar{P}3$	$(3a : c : \infty b); \frac{1}{3}\bar{P}\infty; a^1$
$e^2 = (a : b : \infty c); \infty P$	$(a : c : \infty b); \bar{P}\infty; a^1$
$r = (\frac{2}{3}a : 2b : c); \frac{7}{3}\bar{P}7$	$(7a : \frac{7}{3}b : c); \frac{2}{7}\bar{P}2; b^1$
$r^2 = (\frac{2}{3}a : 2b : c); \frac{5}{2}\bar{P}5$	$(5a : \frac{5}{2}b : c); \frac{2}{5}\bar{P}2; b^1$
$r^3 = (\frac{2}{3}a : 2b : c); \frac{3}{2}\bar{P}3$	$(3a : \frac{3}{2}b : c); \frac{2}{3}\bar{P}2; b^1$
$i = (\frac{1}{2}a : c : \infty b); 2\bar{P}\infty$	$(2b : c : \infty a); \frac{1}{2}\bar{P}\infty; e^1$

Bei den Naumann'schen Formeln ist zu berücksichti-
gen, daß die Längsaxe a Makrodiagonalaxe, b Brachydiago-
nalaxe ist. Die Formeln, welche Scacchi selbst a. a. O.
S. 163 bis 166 für obige Flächen giebt, stimmen genau über-
ein mit unseren Formeln unter I, denn Scacchi bezeich-
net die Verticalaxe mit a , die auf den Beschauer gerichtete
mit b , die Queraxe mit c .

Von über vierzig an der Gruppe Fig. 13 ausgeführten
Messungen wurden als Fundamentalmessungen ausgewählt.

$A : e^2 = 109^\circ 3'$ und $A : r^2 = 125^\circ 50'$.

Hieraus ergibt sich das Verhältniß der Axen, auf welche sich die Formeln I beziehen.

$$a : b : c = 1 : 0,345304 : 0,318131 = 2,89600 : 1 : 0,921307.$$

Aus vorstehenden Axenelementen berechnen sich folgende Winkel:

$A : e = 136^{\circ} 34\frac{1}{2}'$	$e^2 : r^2 = 120^{\circ} 46\frac{1}{2}'$
$A : i = 122 \quad 28$	$e^2 : r^3 = 119 \quad 31$
$A : r = 135 \quad 19\frac{1}{2}$	$i : i^2 = 115 \quad 4$
$A : r^3 = 113 \quad 26$	$i : r = 157 \quad 0$
$e : e^2 = 153 \quad 2\frac{1}{3}$	$i : r^2 = 159 \quad 19$
$e : i = 112 \quad 43\frac{1}{2}$	$r : r \text{ (vorne)} = 145 \quad 46$
$e^2 : i = 100 \quad 5\frac{1}{2}$	$r^2 : r^2 \text{ (vorne)} = 140 \quad 20\frac{3}{4}$
$e : r = 135 \quad 43\frac{1}{2}$	$r^2 : r^2 \text{ (über } r^3) = 108 \quad 20$
$e : r^2 = 131 \quad 3$	$r^3 : r^3 \text{ (vorne)} = 134 \quad 51$
$e : r^3 = 123 \quad 33\frac{1}{3}$	$r : r_i \text{ (über } r^2 \text{ } r^3) = 89 \quad 21$
$e^2 : r = 120 \quad 40\frac{1}{2}$	

Einfache Krystalle wie Fig. 14 bot die Druse nicht dar; vielmehr sind dieselben zu Durchwachsungszwillingen (oder häufiger noch Drillingen) verbunden, deren Zwillingsebene eine Fläche des vertikalen Prismas ($a : 5b : \infty c$), $\infty P5$ ist. Es ist das Prisma, welches Scacchi mit e^1 , Des Cloizeaux mit a^2 bezeichnet und welches in der Stellung II die Formel ($5a : c : \infty b$), $\frac{1}{5}P\infty$ erhalten würde. Berechnet man die vordere Kante dieses Prismas, so ergibt sich deren Winkel $= 119^{\circ} 50\frac{1}{2}'$, welcher demnach dem Winkel des hexagonalen Prismas noch weit näher kommt, als das entsprechende Prisma des Olivins. Die Ausbildung der in Rede stehenden Zwillinge wird aus den Figuren 15 und 15a leicht verständlich seyn. Das Zwillingsprisma bietet zwei, durch die Flächen e^2 und e^3 gebildete, einspringende Kanten dar. Diejenige Ebene, welche die genannten Kanten halbirt, ist eine Fläche des Prismas ($a : 5b : \infty c$) $= e^1$. Die Individuen begränzen sich außerdem mit einer zweiten Ebene, welche die Zwillingsskante $A : A$ halbirt, und normal zur

ersten steht. Diese zweite Ebene ist nicht Zwillingssebene, sondern nur Verwachsungsebene, wie derselben auch ein krystallonomischer Ausdruck nicht genau zukommt.

Eine Folge der genannten Zwillingsverwachsung parallel einer Fläche ($a : 5b : \infty c$) ist, daß je zwei Octaëderflächen r^2 r^2 beider Individuen genau in Eine Ebene fallen. Es leuchtet dies sofort aus der Formel von $r^2 = (\frac{2}{3}a : 2b : c)$ und derjenigen von e^1 ein, oder aus einer Erwägung der Thatsache, daß die Octaëderfläche r^2 gerade aufgesetzt seyn würde auf die Prismenfläche e^1 , wenn dieselbe als Krystallfläche erschiene. e^1 ist aber weder an den in Rede stehenden Krystallen, noch überhaupt am Humit bisher beobachtet worden. Es erinnert dies an eine ähnliche Thatsache beim Olivin. Auch hier erscheint das Prisma von nahe 120° , welchem parallel die Zwillingsverwachsung erfolgt, als äußere Krystallfläche selten oder wenigstens nur untergeordnet. An unserm Zwillig Fig. 15 erweist sich die Ebene, welche die Kante $A : A$ halbt und normal zu r^2 r^2 steht, auch dadurch als Verwachsungsebene, daß sie auf r^2 r^2 einen unregelmäßigen Verlauf nimmt. Dieser Durchwachsungszwillig besitzt die Eigenthümlichkeit, daß r^2 nur auf der einen, der Verwachsungsebene zugekehrten Seite vorhanden ist, während es auf der andern zwischen r und r^3 fehlt, oder doch nur sehr untergeordnet erscheint. Es findet eine Verschiedenheit zwischen beiden Individuen solcher Art statt, daß das bleibende oder herrschende r^2 bei dem einen vorne zur Linken, bei dem andern vorne zur Rechten liegt. Dieselbe Ausbildung und Verwachsung gleichsam eines rechten und eines linken Individuum zeigt auch Scacchi's Fig. 6, Taf. II, welche nach seiner Versicherung naturgetreu gezeichnet ist. Die Aehnlichkeit unserer Humitzwillinge mit den, wenngleich nur als Seltenheiten vorkommenden Zwillingen des Olivins (Forsterit) leuchtet sogleich ein bei Vergleichung der Fig. 15 mit der Fig. 17 Taf. V, Mineral. Mitth. VI. Forts. Wie beim Humit r^1 r^2 , so fallen beim Olivin e e in Eine Ebene. Vollkommen würde die Analogie seyn,

wenn
Kante
denk
linge

An
wurde
sowie
welche
senen
rechn
wie. a
werde
in Ein
tigkeit
durch
Zwilli
konnte
mir G
Neigun
fellose
zweite

wenn man sich die nach vorne gerichtete, einspringende Kante durch Fortwachsung der Flächen e und c geschlossen denkt. Aus obigen Axenelementen berechnen sich am Zwillinge Fig. 15, 15a folgende Kanten:

$A : A$	$= 119^{\circ} 50\frac{1}{2}'$
$e^2 : e^2$ (einspringend)	$= 157^{\circ} 56\frac{1}{2}'$
$i : i$ (über der Zwill.-Eb.)	$= 124^{\circ} 38\frac{1}{2}'$
$i : i$ (über der Verw.-Eb.)	$= 148^{\circ} 47'$
$r : r$ (über der Zwill.-Eb.)	$= 124^{\circ} 12'$
$r : r$ (über der Verw.-Eb.)	$= 104^{\circ} 41'$
$r^3 r^2 : r^2 r^2$	$= 94^{\circ} 52\frac{1}{2}'$
$r^2 : r^2$ (über der Zwill.-Eb.)	$= 140^{\circ} 40'$
$r : r^2$	$= 141^{\circ} 53'$
$r^3 : r^3$ (über der Zwill.-Eb.)	$= 162^{\circ} 32'$
$r^2 : e^2$ (über r)	$= 82^{\circ} 33\frac{1}{2}'$
$r^2 : i$	$= 107^{\circ} 53'$

An einem wie Fig. 15 gebildeten Zwilling unserer Druse wurden gemessen: die Zwillingsskante $r^2 r^2 : r^2 r^2 = 94^{\circ} 47'$, sowie die Kanten $e^2 : r = 120^{\circ} 43'$ und $r : r^2 = 141^{\circ} 57'$, welche Werthe mit Rücksicht auf die Kleinheit des gemessenen Objects wohl in befriedigender Weise mit den berechneten Winkeln übereinstimmen. An diesem Krystall, wie an mehreren andern, konnte die Thatsache constatirt werden, daß die Flächen r^2 beider Individuen vollkommen in Eine Ebene fallen; hierin liegt die Gewähr für die Richtigkeit des oben definirten Zwillingsgesetzes. Es wird hierdurch auch die Beobachtung Scacchi's bestätigt »bei allen Zwillingsskrystallen des zweiten Typus, die ich untersuchen konnte, fand ich e^1 als Zwillingsebene. Darüber habe ich mir Gewißheit verschafft, theils durch directe Messung des Neigungswinkels der Flächen A , theils sicherer und zweifelloser dadurch, daß ich bei den Zwillingsskrystallen des zweiten Typus eine vollkommene Coincidenz der Flächen r^2

des einen Krystalls mit den Flächen r^2 des andern in derselben Ebene beobachtete.“

Noch einer zweiten Deutung ist unser Zwillings fähig, welche ich Anfangs für die naturgemäfsere hielt, bis ich mich vom Zusammenfallen der Flächen r^2 und \bar{r}^2 überzeuete. Man könnte nämlich als Zwillingsebene betrachten diejenige Ebene, welche die Zwillingsskante AA halbt, und diese für identisch nehmen mit einer Fläche des Prismas $= (a : \frac{5}{3}b : \infty c)$, $\propto P_{\frac{5}{3}}$, dessen Formel in der Stellung II seyn würde $= (\frac{5}{3}a : c : \infty b)$, $\frac{5}{3}P\infty$, Scacchi's Prisma $c^{\frac{1}{3}}$, nach Des Cloizeaux $a^{\frac{1}{3}}$. Die Möglichkeit dieser zweifachen Auffassung des Humit-Zwillingss beruht auf der bekannten Thatsache, dafs in rhombischen Systemen mit einem Prisma von nahe 120° zu jedem auftretenden Prisma noch ein zweites krystallonomische Existenz hat, dessen Flächen zu denen des ersteren einen Winkel von nahe 90° bilden. Während eine Fläche $(a : 5b : \infty c)$ mit A den Winkel $149^\circ 55'$ bildet, schneiden sich A und eine Fläche $(a : \frac{5}{3}b : \infty c)$ unter $119^\circ 55'$. Es beträgt demnach die Neigung je einer Fläche des einen Prismas zu einer des andern (rechts und links) $89^\circ 50'$. Statt der Zwillingsskante $A : A = 119^\circ 50'$, welche das Resultat des ersten Gesetzes ist, würden wir in Folge des zweiten eine Kante $A : A = 120^\circ 10'$ finden. Je mehr sich der Prismenwinkel dem Werthe 120° nähert, um so schwieriger wird es seyn, durch Messung zu entscheiden, ob wir das erste oder zweite der Verbindungsgesetze vor uns haben, welche gleichsam ihre Zwillingss- und Verwachsungsebenen gegen einander vertauschen. Sicherer als die Messung der Zwillingsskanten in der verticalen Zone entscheidet die Parallelität oder Nicht-Parallelität der Flächen r^2 \bar{r}^2 . Letztere müssen sich, wenn Zwillingsebene ist $(a : \frac{5}{3}b : \infty c)$, unter der stumpfen ausspringenden Kante $179^\circ 46\frac{1}{2}'$ begegnen.

Die Zwillingssverwachsung parallel einer Fläche $(a : \frac{5}{3}b : \infty c)$ findet sich nach Scacchi bei den Krystallen des dritten Typus, und hier nur diese. Es ist gewifs eine auferordent-

liche
Spec
genau
ment
verh
Doch
pus
welc
die
wert
Mittl
(a : $\frac{5}{3}$
wie
Pyr
ihren
nahe
sen
welc
(a : $\frac{5}{3}$
Ver
Inter
derfl
Das
selbe
des
kom
den
steht
Win
dem
nung
klein
aber
Erw
artig
1) S

liche Thatsache bei Krystallen ein- und derselben Mineral-Species zweierlei Zwillings Ebenen zu finden, welche fast genau 90° mit einander bilden. (Nach Scacchi's Axenelementen $89^\circ 34'$), also in dem oben bezeichneten Wechselverhältniss von Zwillingen- und Verwachsungsebene stehen. Doch hebt Scacchi als Beweis dieses Gesetzes beim Typus III die Coincidenz mehrerer Octaëder-Flächen hervor, welche dasselbe Verhältniss der Axen a und b haben wie die Zwillingssebene $= (a : \frac{2}{3}b : \infty c)$. — Als noch bemerkenswerther muss es bezeichnet werden, dass nach Hessenberg's Mittheilung (Mineral. Not. I Forts., S. 19) die Fläche $(a : \frac{2}{3}b : \infty c)$, bei ihm $= \frac{2}{3}\bar{P}\infty$, »nicht nur äusserlich, sondern wie es scheint auch als Zwillingsfläche auftritt.« »In den Pyramiden gränzen immer zwei benachbarte Individuen mit ihren $\frac{2}{3}\bar{P}2[r^2]$ zusammen, und zwar so, dass diese Flächen nahezu in eine einzige Ebene fallen.« An diesem von Hessenberg beschriebenen Drilling fehlen Octaëderflächen, welche, wie solche im dritten Typus vorkommen, auf $(a : \frac{2}{3}b : \infty c)$ gerade aufgesetzt sind, und demzufolge bei der Verwachsung in ein Niveau fallen würden. Es wäre von Interesse zu wissen, unter welchem Winkel sich die Octaëderflächen r^2 am Hessenberg'schen Krystall begegnen. ¹⁾

Wir kehren nun zur Betrachtung unserer Fig. 13 zurück. Das Krystallstück Ia steht mit dem Individuum II in derselben Zwillingsstellung wie die nach vorne gewandte Hälfte des Zwillinges 15a; denn die Flächen r^2 und \bar{r}^2 fallen vollkommen ins Niveau, wenngleich es gelingt, mit der Lupe den Verlauf der Gränze zu verfolgen. Das Individuum III steht wieder zu I in Zwillingsstellung, denn es wurde der Winkel $A : A = 119^\circ 49'$ gemessen, also fast identisch mit dem oben berechneten Werth. Hier sind wir zur Erkennung der Stellung auf die Messung angewiesen, da das kleine keilförmige Stück nur die Flächen r und i , nicht aber die coïncidirende r^2 aufweist. Es bedarf kaum der Erwähnung, dass ein drittes Individuum nur dann sich gleichartig zum zweiten verhalten könne, wenn das erste, mittlere,

1) S. Anm. 3.

ein vollflächiges Auftreten von r^2 zeigt. Es kann an die Gruppe Fig. 15 und 15a sich ein drittes Individuum nicht anlegen, so daß gleichfalls eine Coincidenz von r^2 einträte. Wir erkennen hieraus leicht, daß die Hemiëdrie des Humits Typus II unvereinbar ist mit einer wahrhaften, regelmäßigen Drillingsbildung, und es drängt sich uns die Vermuthung auf, daß jene regelmäßige Hemiëdrie wenigstens bei den polysynthetischen Krystallen (welche nach Scacchi's eigenem Zeugniß die Mehrzahl bilden) nicht hesteht. Diese Vermuthung wird durch das weitere Studium unserer Gruppe nur bestätigt. Das mittlere Individuum I setzt sich nämlich von vorne nach hinten fort, doch ist in 1b das Auftreten der Flächen r_1^2 und r_1 nicht so, wie das Gesetz der Hemiëdrie es erheischen würde. Bei einer Vergleichung der Fig. 13 mit dem normalen Durchwachsungszwilling 15a wird dieß sogleich klar werden. Man könnte vielleicht zu der Annahme geneigt seyn (um eine Erklärung der beiden Krystallstücke 1a und 1b zu geben), diese beiden Hälften seyen nach einem neuen Gesetz verbunden, »Zwillingsebene A, darauf normal die Drehungsaxe.« Doch würde diese Erklärung gewiß nicht naturgemäß seyn, und jedenfalls die Auffassung näher liegen, daß eine gesetzmäßige Hemiëdrie in diesen Drillingsgruppen nicht besteht und nicht bestehen kann. Die Krystalltheile III und 1b entsprechen in ihrer Stellung und besonders im Auftreten von r_1 und r einer seitlichen Hälfte der Fig. 15a, wo die Flächen e^2 den einspringenden Winkel bilden. Während die Grenzen der Individuen auf den verticalen Flächen in drei einspringenden und einer ausspringenden Kante leicht zu verfolgen sind, haben sie auf der Zuspitzung einen sehr unregelmäßigen Verlauf. Nur die Gränze zwischen 1b und III ist normal gebildet, und liegt in einer Zwillingsebene, während die Gränze zwischen 1b und II durch zufällige Combinationen gebildet wird. Es muß als eine Anomalie bezeichnet werden, daß hier die Gränze der Individuen nicht in der Zwillingsebene verläuft. Die Begränzung zwischen den

Stück
in w
entsp
die V
Auch
ihre
Verw
gleich
einan
doch
im A
entwi
dieser
zen k
der V
würde
parall
befind
wenn
menfu
lich,
strebe
Beträ
werth
der U
bietet
liegen
Ferne
Parall
und i
Die A
daß
Ebene
Zonen
Ein g
schen

Stücken Ia und II erscheint als eine etwas gekrümmte Linie, in welchen die Flächen r^2 und r^2 zusammenfallen. Diefes entspricht der gewöhnlich zu beobachtenden Thatsache, dafs die Verwachsungsgränze einen unregelmäßigen Verlauf nimmt. Auch die Stellung der Theile Ia und III ist der Art, dafs ihre Zusammensetzungslinie der unregelmäßig gestalteten Verwachsungs-, nicht der Zwillingegränze entspricht. Wenn gleich die drei, unsern Drilling constituirenden Theile zu einander eine gesetzmäßige Orientirung haben, so besteht doch in der Weise ihrer Begrenzung und Zusammenfügung im Allgemeinen »eine völlige Regellosigkeit«, »ein fast unentwirrbares Durcheinander«. Ferner liegt es in der Natur dieser polysynthetischen Verwachsungen, dafs an den Gränzen kleine Verrückungen eintreten und dadurch Störungen der Winkelwerthe, so dafs die unmittelbare Messung nicht würde entscheiden können, ob eine Zwillingungsverwachsung parallel ($a : 5b : \infty c$) oder parallel ($a : \frac{5}{3}b : \infty c$) vorliegt. Es befindet sich z. B. III in Zwillingstellung zu I, nicht zu II: wenn aber in Folge der Unregelmäßigkeit in der Zusammenfügung II und III sich berühren, so ist es leicht begreiflich, dafs auch diese beiden eine Zwillingungsverwachsung anstreben, welche durch Drehung resp. Flächenkrümmung im Betrage von kaum $\frac{1}{2}^\circ$ erreicht würde. Zu den des Studiums werthen Eigenthümlichkeiten unserer Gruppe gehört auch der Umstand, dafs dieselbe eine Anzahl von Flächen darbietet, welche bei oberflächlicher Betrachtung in Zonen zu liegen scheinen, während bei genauer Untersuchung mit dem Fernrohr-Goniometer sich kleine Abweichungen im Kanten-Parallelismus herausstellen. So liegen die Flächen e , r^2 und i zwar sehr nahe, doch nicht vollkommen, in einer Zone. Die Abweichung der Kanten-Parallelität ist aber so gering, dafs sie in der Zeichnung nicht dargestellt werden kann. Ebenso liegen sehr annähernd, doch nicht vollkommen, im Zonenverband A , r^2 und i , und desgleichen r^2 , i und i . Ein genauer Kantenparallelismus findet hingegen statt zwischen $A : r^2 : r^2 : A_i$; desgleichen $A_i : r^2 : r^2 : A$; ebenso zwi-

schen $r^2 : i : r^2$, und in diese letztere Zone fällt fast vollkommen auch r . Die Neigung von r^2 zu e^2 einerseits und zu e^2 andererseits ist genau gleich. — Die im Folgenden mitgetheilten Winkel sind zwar alle mittelst des Fernrohr-Goniometers gemessen, doch beeinträchtigte die äußerste Kleinheit mehrerer Flächen, namentlich bei III die Genauigkeit der Messungen.

Kanten zwischen Flächen desselben Individuums. Die berechneten Winkel der meisten folgenden Kanten sind bereits oben mitgetheilt. Insofern es in Bezug auf einige Zwillingkanten nicht der Fall, folgen dieselben hier

$A : e^2 = 109^\circ 3'$	$A : r_1^2 = 54^\circ 5'$
$A_1 : e_1^2 = 109 12$	$e_1 : r_1 = 135 46$
$A : e_1^2 = 70 50$	$e^2 : r = 120 40$
$A : e^2 = 109 4$	$e^2 : r^2 = 82 40$
$A_1 : e_1 = 136 6$	$e : r^2 = 131 9$
$A_1 : e' = 136 9$	$e^2 : r^2 = 82 45$
$A : e = 136 4$	$e_1^2 : r_1^2 = 97 20$
$A_1 : i_1 = 122 38$	$e_1 : e_1^2 = 153 0$
$A : r = 135 24$	$i : i_1 = 114 55$
$A_1 : r_1 = 135 33$	$i_1 : r_1 = 157 5$
$A_1 : r_1^2 = 126 3$	$e_1 : i_1 = 112 52$
$A : r^2 = 125 50$	$r : r_1 = 89 19$

Kanten zwischen Flächen verschiedener Individuen.

$A : A = 119^\circ 49'$	$A_1 : e = 103 48$
$A : A = 120 0$	$=$ (ber. 104 9)
$A : e_1^2 = 130 53\frac{1}{2}$	$A : e = 163 52$
(ber. 131 $6\frac{1}{2}$)	(ber. 163 50)
$A_1 : e^2 = 130 44$	$A : e^2$ (einspr.) = 169 17
(ber. 131 $6\frac{1}{2}$)	$=$ (ber. 169 12)

$$A : \underline{r^2} = 126^{\circ} 2' \\ (\text{ber. } 125 \ 50)$$

$$e_i^2 : e^2 (\text{einspr.}) = 158 \ 8$$

$$e_i^2 : \underline{r^2} = 97 \ 15$$

$$e^2 : \underline{r^2} = 82 \ 45$$

$$i_i : i = 124 \ 20$$

$$i_i : \underline{r^2} = 107 \ 40$$

$$i : \underline{r^2} = 128^{\circ} 15' \\ (\text{ber. } = 128 \ 17\frac{2}{3})$$

$$r_i^2 : \underline{r^2} = 108 \ 7$$

$$r : \underline{r^2} = 142 \ 0$$

$$(\text{ber. } 141 \ 53)$$

$$r_i : r = 123 \ 55$$

Unser Humitkrystall lehrt demnach, dafs die für den zweiten Typus behauptete regelmässige Hemiedrie wenigstens bei der Drillingsbildung nicht bestehen kann, und fordert zu einer erneuten Untersuchung der schwierigen Frage auf, ob bei den Krystallen dieses Typus zwei Gesetze der Zwillingsverwachsung oder nur eines statt hat.

41. Ueber ein neues Mineral von Laach.

H. Pat. Wolf in Laach, welcher sich um die Kenntnifs der Laacher Auswürflinge so grofse Verdienste erworben, hatte die Güte mir am 5. Februar d. J. folgendes zu schreiben: „Vor kurzem brachte man mir eine glimmerreiche Sandidbombe, welche in bedeutender Menge ein Mineral enthält, in dem ich unseren rothen (hier braunen) Olivin zu erkennen glaube. Meine Freude war grofs, denn das Material wird wohl zu einer Analyse ausreichen. Die kleinen Krystalle sind zum Theil schön ausgebildet und zu Messungen geeignet, zum Theil sind sie halbfertig und gehäuft. Auch erblickt man noch amorphe Glasmasse mit unverkennbarer Beziehung zu den Krystallen in den Hohlräumen. Die Bombe gehört zu jenen räthselhaften Gebilden, bei denen es so schwer ist, das ursprüngliche Substrat von den Neubildungen zu sondern.“ Da Hr. Wolf mir in dankenswerther Weise das gesammte Material zur Verfügung stellte, so war es mir möglich, sowohl die Form als auch die Zusammensetzung der in Rede stehenden kleinen Krystalle zu ermitteln, und zu beweisen, dafs sie nicht dem Olivin ange-

hören, sondern ein neues, in mehrfacher Hinsicht interessantes Mineral bilden.

Dasselbe krystallisirt im *rhombischen System*. Das Verhältniß der Axen ist:

$$a : b : c = 0,971326 : 1 : 0,57000.$$

Die Figuren 16 und 16 a zeigen die Ausbildung der Krystalle in schiefer und gerader Projection.

Fundamentalwinkel $a : m = 135^{\circ} 50'$; $m' : i = 105^{\circ} 42'$.

Beobachtete Formen:

$$\begin{aligned} o &= (a : b : c); & P \\ i &= (\frac{1}{3} a : b : c); & 2 \bar{P} 2 \\ e &= (a : 2b : c); & \bar{P} 2 \\ u &= (a : \frac{2}{3} b : c); & \frac{3}{2} \bar{P} 2 \\ m &= (a : b : \infty c); & \infty P \\ n &= (a : \frac{1}{2} b : \infty c); & \infty \bar{P} 2 \\ h &= (4b : c : \infty a); & \frac{1}{4} \bar{P} \infty \\ a &= (a : \infty b : \infty c); & \infty \bar{P} \infty \\ b &= (b : \infty a : \infty c); & \infty P \infty. \end{aligned}$$

Für die vier Octaëder betragen die dreierlei Kanten:

	Makrodiagonale	Brachydiagonale	
	Endkante		Seitenkante
$o = 125^{\circ} 58\frac{1}{2}'$	$127^{\circ} 38\frac{1}{2}'$	$78^{\circ} 34\frac{1}{2}'$	
$i = 88 \ 52$	$139 \ 25\frac{1}{2}$	$105 \ 5$	
$e = 121 \ 8\frac{1}{2}$	$152 \ 22\frac{1}{2}$	$66 \ 16$	
$u = 131 \ 55$	$107 \ 11$	$92 \ 5\frac{1}{2}$	

Aus den Axen wurden für die obigen Formen und Flächen folgende Winkel berechnet:

	Berechnet	Gemessen
$a : e = 119^{\circ} 25\frac{3}{4}'$		$119^{\circ} 26'$
$a : i = 135 \ 34$		
$a : n = 117 \ 14\frac{1}{2}$		
$a : o = 117 \ 0\frac{3}{4}$		$117 \ 0$
$a : u = 114 \ 2\frac{1}{2}$		
$b : e = 103 \ 48\frac{3}{4}$		

Berechnet	Gemessen
$b:h = 98^{\circ} 6\frac{1}{2}'$	
$b:i = 110 17\frac{1}{4}$	
$b:m = 134 10$	$134^{\circ} 7'$
$b:n = 152 45\frac{3}{4}$	
$b:o = 116 10\frac{3}{4}$	
$b:u = 126 24\frac{1}{2}$	
$e:h = 149 38\frac{2}{3}$	
$e:o = 167 38$	
$e:m = 121 15$	
$h:h' = 163 47$	$163 45$
$i:o = 161 26\frac{3}{4}$	$161 30$
$i:m = 138 55$	
$m:m' = 91 40$	
$m:n = 161 24\frac{1}{2}$	
$m:o = 129 17\frac{1}{4}$	$129 15$
$m:u = 134 53\frac{1}{2}$	
$n:n' = 54 28\frac{1}{2}$	
$o:u = 169 46\frac{1}{4}$	

Die Fundamentalwinkel wurden mit dem grofsen, die andern meist mit dem kleinen Goniometer gemessen. Die Vergleichung der Form unseres neuen Minerals mit derjenigen des Olivins lehrt sogleich, dafs beide wesentlich verschieden sind, wengleich eine gewisse Aehnlichkeit in der Flächencombination allerdings besteht. Die Zuspitzung unseres Minerals ist viel stumpfer als diejenige des Olivins, ja der Winkel, unter welchem sich die Flächen hh' in der Axe c schneiden, ist einer der stumpfsten, welcher sich bei irgend einem horizontalen Prisma findet. Mit Rücksicht hierauf möge es gestattet seyn, dem neuen Mineral den Namen

Amblystegit

beizulegen. ἀμβλύς, stumpf, στέγη, Dach.

Die Krystalle des Amblystegits sind nicht selten verzerrt, so dafs die auf der einen Seite der Axenebene (ac) liegenden Endigungsflächen mehr ausgedehnt sind als die andern, welche auch wohl fast ganz zurücktreten. So glaubte ich

anfangs, die Krystalle auf die Form des Augits beziehen zu können, verleitet durch folgende recht bemerkenswerthe Annäherung gewisser Kantenwinkel beider Mineralien. Zwei zu einer makrodiagonalen Endkante zusammenstossende Flächen e , das verticale Prisma m , Querfläche a und Längsfläche b des Amblystegits stehen nämlich fast in denselben gegenseitigen Beziehungen wie das schiefe Prisma s , das gewöhnliche verticale Prisma T , Längs- und Querfläche des Augits, s. Ann. Bd. 128, Fig. 27, Taf. I. Für letzteres Mineral wählen wir die von v. Kokscharow berechneten Winkel:

Amblystegit		Augit	
$e : e' = 121^{\circ} 8\frac{1}{2}'$		$s : s' = 120^{\circ} 48\frac{1}{3}'$	
$e : a = 119 25\frac{3}{4}$		$s : b = 119 35\frac{5}{6}$	
$b : m = 134 10$		$a : T = 133 33\frac{1}{3}$	
$b : e = 103 48\frac{3}{4}$		$a : s = 103 26\frac{1}{6}$	

Die Verschiedenheit der betreffenden Kanten ist nicht gröfser, als wir sie bei Krystallen derselben Species zu finden gewohnt sind. Erst die Auffindung eines ringsum ausgebildeten Kryställchens lieferte den Beweis, dafs von einer nähern Beziehung der Formen des Augits und des neuen Minerals nicht die Rede seyn könne. Die Ausbildung des Amblystegits Fig. 16 mufste ferner zu dem Versuche auffordern, die Combinationsformen desselben auf das flächenreiche System des Humits zurückzuführen. Wohl findet sich bei dem zweiten Typus des Humits ein nahe gleicher Winkel ($A : e^2 = 134^{\circ} 30'$, entsprechend $b : m = 134^{\circ} 10'$ oben), doch weicht alles andere ab, so dafs eine nähere Beziehung nicht stattfindet.

Eine Spaltbarkeit habe ich an den sehr kleinen Krystallen nicht beobachten können, der Bruch muschlig; durchscheinend. Demantähnlicher Glasglanz. Alle Flächen trefflich eben und glänzend. Farbe braun bis röthlich braun. Strich grau mit einem Stich ins Grüne. Härte beinahe gleich Quarz. Vor dem Löthrohr schwer schmelzbar, ohne Schäumen, zu einem schwarzen Glase. Die Schmelzbarkeit unterscheidet unser Mineral bestimmt vom Olivin und Humit, welche beide vor dem Löthrohr unschmelzbar sind. Ein gelber Humit vom Vesuv zeigte eine, wie ich glaube,

noch nicht hervorgehobene Eigenthümlichkeit. Nachdem nämlich die Flamme eine kurze Zeit auf den Splitter gewirkt werden von demselben kleine Theilchen mit großer Gewalt fortgeschleudert, bis er ganz verschwindet. — Das Reinausuchen des Materials zum Zwecke der Bestimmung der Eigenschwere und der Analyse war mit sehr großer Mühe verbunden, wegen der innigen Verwachsung der kleinen Amblystegitkörnerchen mit schwarzem Glimmer und mit Magneteisen. Es gelang schliesslich ungefähr 1 Grm. von $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{4}$ mm grossen Krystallkörnern zu erhalten, welche zwar dem bloßen Auge, wie auch unter der Lupe rein erschienen, aber bei Annäherung eines Magnetstabs verriethen, daß sie noch, dem Auge unsichtbar, kleinste Magneteisenpartikelchen eingesprenzt enthielten. Es wurden nun durch den Magneten die stärker magnetischen Körner von den nicht oder fast nicht magnetischen getrennt, und so das Material in zwei nahe gleiche Hälften geschieden. Das spec. Gewicht der ersteren ergab sich = 3,526, der letzten 3,479 (bei $20\frac{1}{2}^{\circ}$ C.). Nun wurden die Körner im Stahlmörser fein gepulvert und mit dem Magneten alles Ausziehbare entfernt. Das Gewicht dieses Pulvers bei $20\frac{1}{2}^{\circ}$ C. = 3,454, also fast genau gleich demjenigen des Chrysoliths.

Da Magneteisen in fast allen dunklen vulkanischen Gebilden in kleinsten Theilchen eingesprenzt ist, wie häufig mag es bei Mineral Analysen unbeachtet geblieben, und das Resultat derselben getrübt haben! Weil selbst das feinste Pulver durch Chlorwasserstoffsäure, sogar nach anhaltendem Digeriren, nicht gelöst wurde, so wurde mit kohlensaurem Natron geschmolzen. Zur Analyse konnte nur $\frac{1}{2}$ Gr. geglühter Substanz verwandt werden. Der Glühverlust beträgt weniger als $\frac{1}{2}$ Proc., wahrscheinlich viel weniger.

Zusammensetzung des Amblystegits.

Kieselsäure	49,8	Ox. = 26,56
Eisenoxydul	25,6	5,70
Magnesia	17,7	7,07
Kalk	0,15	0,04
Thonerde	5,05	2,36
	<u>98,30.</u>	

Die geringe Menge reinen Materials, welche mir, selbst nach einem Aufwande so vieler Zeit, zu Gebote stand, machte eine directe Bestimmung der Oxydations-Stufe des Eisens, sowie die Ermittlung eines etwaigen Gehalts an Alkalien unmöglich. Die obigen Zahlen der Kieselsäure, wie der Thonerde erinnern sogleich an die Augitmischung, doch schließt das fast vollständige Fehlen der Kalkerde unser Mineral von allen eigentlichen Augiten aus. Mit dem Hypersthen aber, diesem der Augitgruppe in bisher noch nicht erforschten Weise verbundenen Mineral¹⁾, stellt sich eine überraschende Aehnlichkeit heraus, wie aus der Mischung des Hypersthens von Chateau Richer (nach Hunt) ersichtlich: Kieselsäure 51,35. Eisenoxydul 20,56. Magnesia 22,59. Kalk 1,68. Thonerde 3,70. Glühverlust 0,10. — Da wir ferner vom Hypersthen wissen, daß er im rhombischen Systeme krystallisirt, mit einem Prisma von $93^{\circ} 30'$, da er in Bezug auf Schmelzbarkeit, Unlöslichkeit und spec. Gew. mit dem Amblystegit übereinstimmt, so könnte sich uns wohl die Deutung darbieten, in unserm neuen Mineral hätten wir die bisher unbekannten Krystalle des Hypersthens gefunden. In diesem Falle würden auch jene krystallographischen Beziehungen zwischen Amblystegit und Augit nicht zufällig erscheinen, sondern als eine neue Bestätigung jener Thatsache, daß es außer der Formgleichheit auch eine Formähnlichkeit (*Pseudodimorphisme, Demi-isomorphisme* Des Cl.) giebt, welche Mineralspecies verschiedener Krystallsysteme verbindet. Dennoch können wir dieser Auffassung nicht Folge geben. Der Hypersthen ist ein, auf wenige Punkte der Erde beschränktes Mineral, dessen Vorkommnisse durchaus keine Aehnlichkeit mit der Laacher Fundstätte bieten. Auch kann man nicht übersehen, daß trotz mancher Annäherung in chemischer und physikalischer Hinsicht dennoch wesentliche Verschiedenheiten bestehen: vor allem fehlen dem Amblystegit die, den Hypersthen bezeichnenden Spal-

1) Des Cloizeaux, *Mém. sur le pseudodimorphisme de quelques composés naturels et artificiels*. Ann. d. Chim. et Phys. 4. Sér., T. I, pag. 3.

tungsri
ziehung
liegt e
gehörig
schon
rhombi
steme
Formel
seyn, a
nach F

Die
stegit

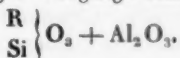
Ne
hende
48,99;

Die
umschl
lich 1
Block
cher-T
Periph
Feldsp
centris
Mehr
die G
gleich
des In

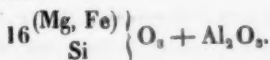
De
lich e

1) In
trikt
blen
lyse

tungsrichtungen. Wie auch spätere Untersuchungen die Beziehungen zwischen beiden Mineralien aufhellen werden, es liegt eine neue, unzweifelhaft dem rhombischen Systeme angehörige Species der großen Augitgruppe vor, deren Glieder, schon unsern bisherigen Kenntnissen gemäß, theils dem rhombischen, theils dem mono- und theils dem triklinen Systeme angehören. Die dem neuen Mineral zukommende Formel kann demnach, obiger Analyse zufolge, keine andere seyn, als diejenige der thonerdehaltigen Augite, welche wir nach Rammelsberg's Vorgange schreiben



Diese allgemeine Formel gestaltet sich für den Amblystegit zu folgender:



Nehmen wir je 1 Aeq. Mg und 1 Fe, so würde vorstehende Formel folgender Mischung entsprechen: Kieselsäure 48,99; Eisenoxydul 29,41; Magnesia 16,35; Thonerde 5,25.

Die Gröfse des Auswürflings, welcher den Amblystegit umschliesst, mag (nach den Bruchstücken zu schliessen) reichlich 10 Centim. betragen haben. Ursprünglich scheint der Block von einer Hülle des lavaähnlichen sogenannten Laacher-Trachyts umschlossen gewesen zu seyn. Zunächst der Peripherie sind die Gemengtheile des Auswürflings (eine Feldspath-Species, Glimmer und das neue Mineral) in concentrische Zonen gelagert, deren Dicke etwa 2^{mm} beträgt. Mehr gegen das Innere verschwindet diese Parallelstructur; die Gemengtheile gruppiren sich regellos und erreichen zugleich eine etwas bedeutendere Gröfse. In kleinen Drusen des Innern sind die Bestandtheile deutlich auskrystallisirt.

Der Feldspath ist von weißer Farbe, und scheint sämmtlich einer triklinen Species, vermuthlich dem Oligoklas ¹⁾,

1) In den Laacher Auswürflingen ist ein zweifaches Vorkommen eines triklinen Feldspaths zu unterscheiden: 1) im Syenit, associirt mit Hornblende, Eläolith und Titanit. Diefs Vorkommniß ist durch eine Analyse des Hrn. Pat. Wolf als Oligoklas nachgewiesen. (S. Wolf,

anzugehören. Die Spaltungsflächen P zeigen eine äußerst feine Streifung. Der Glimmer ist schwärzlich braun, in hexagonalen Tafeln, bis 4^{mm} groß (Ueber den Laacher Glimmer vergl. Wolf, die Laacher Auswürflinge II Th., Zeitschrift d. d. geol. Ges. Jahrg. 1868, S. 19). Das Magnet-eisen ist theils in deutlich erkennbaren Octaëdern vorhanden, theils nur durch den Magneten nachweisbar. Zum Magneteisen gesellt sich als seltener Gemengtheil unseres Auswürflings *Eisenglanz*, welcher bisher in den Laacher Mineralaggregaten nicht bekannt war. Die kleinen Krystalle des Eisenglanzes stellen eine Combination des Hauptrhomboëders R mit dem ersten spitzeren s , sowie mit der Basis c dar. Die treffliche Ausbildung der Krystalle erlaubte genaue Messungen, welche bewiesen, daß dieser Laacher Eisenglanz nicht unbedeutend von den gewöhnlich für die Mineral angenommenen Werthen abweicht. Es wurde die Neigung $R:c$, an zwei Kanten genau übereinstimmend, gefunden = $122^{\circ} 9'$

Laacher Auswürflinge, Zeitschr. d. deutschen geol. Ges. 1867, S. 459). 2) im Sanidgesteine (s. Wolf a. a. O. 1868, S. 6.) In einem Auswürflinge dieser letztern Art, aus weißem triklinem Feldspath, schwarzem Glimmer und Magnet-eisen bestehend, in welchem indess Sanidin nicht sicher erkannt werden konnte, fand ich einen sehr kleinen, melbaren Krystall von triklinem Feldspath. Es ist ein Zwilling nach dem sog. Albitgesetze, »Drehungsaxe die Normale in M «, demnach von ähnlicher Bildung wie Fig. 8 Taf. IV. Der Krystall, nur mit demjenigen Ende frei, wo die PP den einspringenden Winkel bilden, läßt folgende Flächen erkennen: T, k, l, M, x und $\underline{T}, \underline{M}, \underline{P}, \underline{o}$, vergl. Fig. 8. Es wurden folgende Winkel annähernd gemessen:

$k : M$ über T	= $88^{\circ} 30'$	$\underline{M} : \underline{P}$	= $86^{\circ} 26'$
$k : P$	= $116 \quad 30$	$\underline{M} : x$	= $88 \quad 42$
$k : T$	= $149 \quad 50$	$\underline{P} : \underline{T}$	= $110 \quad 30$
$l : M$	= $120 \quad 45$	$\underline{P} : x$	= $128 \quad 20$
$l : P$	= $114 \quad 5$	$\underline{P} : \underline{P}$	= $172 \quad 50$
$\underline{M} : \underline{T}$	= $118 \quad 45$		

Mit Ausnahme der beiden Kanten $\underline{M} : x$ und $\underline{P} : \underline{T}$ stimmen die vorstehenden Messungen so nahe mit den obigen Werthen für den vesuvischen Oligoklas überein, wie es bei den Fehlergrößen der Messung eines so kleinen Krystalls nur erwartet werden kann.

(bei Miller = $122^{\circ} 30'$). Legt man diesen Werth der Rechnung zu Grunde, so ergibt sich

$s : c$	$= 107^{\circ} 27'$	gemessen $107^{\circ} 26'$ bei Miller $107^{\circ} 40'$
$R : s$	$= 124 \ 17\frac{1}{2}$	$124 \ 17$ $124 \ 21$
$R : R'$ (Endkante)	$= 85 \ 41$	$86 \ 10.$

Als seltener Gemengtheil unserer Bombe ist endlich noch Augit zu erwähnen, welcher in einzelnen 1^{mm} . grossen gerundeten Kryställchen von bouteillengrüner Farbe erscheint. Eine bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit des Aggregats unseres Auswürflings ist die auffallend verschiedenartige Vertheilung der constituirenden Mineralien. Hier gesellt sich zum triklinen Feldspath nur Glimmer, den Amblystegit fast vollständig verdrängend, dort findet das Umgekehrte statt. Erwägt man die geringe Grösse und oft unvollkommene Ausbildung der Krystalle des neuen Minerals, sowie die eben dadurch bedingte Verwechslung desselben mit Augit oder Olivin, so wird es sehr wahrscheinlich, dafs unser Mineral nicht lange eine Seltenheit bleiben wird. ¹⁾

42. Ueber einige vielfache Zwillinge des Feldspaths.

In dem über die Winkel der Feldspath-Krystalle handelnden Abschnitt dieser Mittheilungen (d. Ann. Bd. CXXXV, S. 454) wies ich nach, dafs das Zwillingsprisma des Feldspaths, welches in Folge des sog. Bavenoër-Gesetzes (Zwillingssebene n) entsteht, nicht rectangular ist, sondern einen trapezoidischen Querschnitt habe, indem dasselbe zwei gegenüberliegende rechtwinklige Kanten $P : M$ und $P : M$ besitzt, eine dritte Kante von etwa $89\frac{1}{2}^{\circ}$, $P : P$, und endlich eine vierte von etwa $90\frac{1}{2}^{\circ}$, $M : M$. Als eine Folge dieser Thatsache wurde es bezeichnet, dafs, wenn an eines der beiden mit n verbundenen Individuen ein drittes nach demselben Gesetze anwachse, so könnten PP , d. h. die ersten Spaltungsflächen der beiden gegenüberliegenden Individuen, nicht vollkommen parallel gehen, und die Flächen MM nicht in

1) Ann. bei der Corr. Hr. Wolf hat es bereits in mehreren anderen Auswürflingen wiedergefunden.

eine Ebene fallen. Fände dies nichts desto weniger statt, so müsste die Gruppe als durch eine Combination zweier Zwillingsgesetze gebildet, betrachtet werden.

Nur von einem besonders glücklichen Zufall war es zu erwarten, jene Folgerung durch unmittelbare Beobachtung zu verificiren. Weder die Orthoklas-Krystalle aus den Granitgängen noch die Adulare des Alpengranits konnten zur Entscheidung der Frage benutzt werden: ob PP parallel, die Gruppe demnach eine Combination zweier Zwillingsgesetze, oder nicht parallel, also die drei Individuen zu je zwei mit einer Fläche n verbunden. Die Orthoklase sind ungeeignet wegen ihrer nicht ganz vollkommenen Flächenbeschaffenheit, die Adulare, wenngleich spiegelglänzend, sind gleichfalls zu obiger Ermittlung untauglich, weil bei ihnen die Flächen n einer geraden Abstumpfung der Kanten $P:M$ sich sehr nähern, also die Flächen PP der gegenüberliegenden Individuen eines Bavenoër Drillings nur sehr wenig von der Parallelität abweichen können. So konnte die Nachforschung nach geeigneten Krystallen sich nur auf den Sanidin erstrecken, und zwar lediglich auf den vesuvischen, da Laach bisher keine aufgewachsenen Sanidin-Zwillinge geliefert hat. Bei der großen Seltenheit vesuvischer Zwillinge nach dem Bavenoër-Gesetze konnte die Hoffnung, vielfache Krystalle der oben bezeichneten Art jemals zu erblicken, nur eine sehr geringe seyn. Dennoch wurde diese Hoffnung unerwarteter Weise erfüllt, als Hr. Scacchi die Güte hatte, den in Fig. 17 dargestellten Sanidin-Krystall mir zu zeigen. Hat es schon einen großen Reiz, Krystallgruppierungen zu erforschen, welche die Natur unter vielen tausend Fällen vielleicht nur Ein Mal hervorbringt, so wird dieser Reiz noch erhöht, wenn jene seltene Verwachsungsweise feine Eigenthümlichkeiten des Krystallsystems zur Wahrnehmung bringt, welche sonst dem Auge verborgen bleiben würden.

Der Sanidin-Krystall Fig. 17 ist eine Gruppe von sechs Individuen, welche nach zwei Gesetzen verbunden sind; oder bestimmter: sie besteht aus zwei Drillingen nach dem Bavenoër-Gesetze gebildet, welche wiederum so mit einan-

der zu
leren
ebene
sagte
sind
P³ P¹¹¹
Auch
nende
den V
die v
ich al

Hi
De
ner G
tien
nicht
von
Kryst
dro (
ten: »
ich a
nomm
setze
der K
bei w
dieser
eine
ihre N
stets
störte
A
eines
hause
bruch
von
durch

der zwillingsverwachsen sind, daß die P -Flächen der mittleren Individuen parallel sind, diesen also die Zwillings-ebene entspricht. Der Anblick der Fig. 17a wird das Gesagte vollkommen deutlich machen: die Flächen P^2 und P^{11} sind parallel, während die Flächen P^1 und P^1 einerseits, $P^1 P^{11}$ andererseits stumpfe einspringende Kanten bilden. Auch die sich in der Zwillings-ebene parallel $P^2 P^{11}$ begegnenden Flächen α stoßen unter sehr stumpfen einspringenden Winkeln zusammen. Hr. Scacchi halte die Güte, mir die von ihm gemessenen Winkel mitzutheilen, unter denen ich als für unsere Frage wichtigste, folgende hervorhebe:

$$P^1 : P^2 = 89^\circ 32'; P^1 : P^2 = 90^\circ 29'.$$

Hieraus folgt der einspringende Winkel $P : P^1 = 179^\circ 1'$.

Der in Rede stehende Krystall bot Hrn. Scacchi ferner Gelegenheit, Störungen in der Lage jener schmalen Partien der Flächen M wahrzunehmen, dort wo die Grenzen nicht durch die Kanten $P^1 : P^2$ laufen, sondern $P^1 M^2$ usw. von einander scheiden. Derselbe erwähnt dieses Sanidin-Krystalls in seinem Aufsätze *Dell' acido paratartarico anidro* (1869) pag. 13. *Atti d. R. Acc. di Nap.* mit den Worten: »eine bemerkenswerthe Erscheinung der Polyëdrie habe ich an einem Sanidin-Zwilling vom Monte Somma wahrgenommen. Die Individuen sind nach einem zweifachen Gesetze verbunden: zunächst nach dem gewöhnlichen Gesetze der Krystalle von Baveno, zu welchem sich jenes gesellt, bei welchem Drehungsaxe die Normale zu P ist. Wo in dieser Gruppe neben der Zwillings-ebene parallel n durch eine unsymmetrische Ausbildung M sichtbar wird, beträgt ihre Neigung zu dem, demselben Individuum angehörigen P stets 91° oder etwas mehr, anstatt 90° , wie es die ungestörte Bildung verlangt«.

Als ich vor kurzem in der Krantz'schen Sammlung eines jener bekannten, aus der Kupferhütte von Sangerhausen stammenden, mit Feldspathkrystallen bedeckten Ofenbruchstücke betrachtete (s. Ueber künstl. Feldspathbildung, von Heine, diese Ann. Bd. XXXIV, S. 531) wurde ich durch die Wahrnehmung überrascht, daß neben den ge-

wöhnlichen einfachen Krystallen, welche eine Combination der Flächen TT' , M , P , oo' darstellen, sich viele kleine überaus zierliche polysynthetische Krystalle finden. Eine solche Gruppe ist in den Figuren 18 und 18a¹⁾ dargestellt. Dieselbe besteht aus acht Einzelkrystallen, welche sich zu vier Bavenoër Zwillingen (Zwillingsene n) verbunden haben. Jeder Einzelkrystall trägt nur mit zwei Flächen: nämlich P und einem T zur Begränzung der Gruppe bei, auf deren Scheitel sich eine von acht Flächen T gebildete Vertiefung zeigt. In den Centralpunkt laufen abwechselnd vier längere ausspringende und vier kürzere einspringende Kanten zusammen. Die Beschaffenheit der Flächen macht es hier unmöglich, das Gesetz zu ermitteln, nach welchem die vier Bavenoër Zwillinge zur Gruppe verbunden sind. Es ist möglich, daß die Flächen P^1 und P^1 sowie P^2 und P^2 genau parallel sind, und die betreffenden Individuen nach dem Zwillingsgesetze parallel P verbunden sind. Es ist indeß auch denkbar, daß die vier Elementarzwillinge sich mit ihren Zwillingkanten $M:M$ (deren Werth etwa $90\frac{1}{2}^\circ$) als mittleren Axen möglichst aneinander fügen. Genau könnte dies begreiflicher Weise nur dann geschehen, wenn jene Zwillingkante 90° betrüge, was indeß wohl niemals der Fall. Bei einer völlig symmetrischen Ausbildung der Gruppe, wie sie durch stumpfe einspringende Winkel zwischen den P -Flächen benachbarter Individuen angedeutet ist, müßten sich im Innern vier keilförmige Räume bilden, welche ihre Basen zur centralen Axe vereinigten und mit ihren Schneiden jene einspringenden Zwillingkanten $P^1:P^2$ usw. berührten. Die Beschaffenheit unserer Gruppe erlaubt leider keine genauen Messungen, scheinbar fallen die Flächen P^1P^2 , P^2P^3 etc. sehr annähernd in gleiche Ebenen.

Diese vielfachen Zwillinge von Sangerhausen sind demnach vollkommen analog gebildet jenem polysynthetischen Krystalle von Baveno, welchen Hesse nberg beschrieb, und

1) In Bezug auf die gerade Projection Fig. 18a ist zu bemerken, daß dieselbe die einspringenden Kanten P^1P^2 etc. deutlicher hervortreten läßt, als es am Originalkrystall der Fall ist.

in einer
Taf. I,
Treff
Achtlin
den Ea
Deutun
es kon
durch
quadra
aus ach
Jahrg.

Zu
gen v
derjen
Girgen
verdie
wog
sich in
don (7
lung,
masse
geblie
daß
weise

Da
Palern
wichte
zur V
mente
gebot
in etw
Genac
unerf
an m
mehr

in einer schönen Zeichnung darstellte (Min. Not. No. 5, S. 15, Taf. I, Fig. 9; vgl. Dana, *Mineralogy* 5. ed. p. 353, Fig. 322). Treffend vergleicht Hessenberg die in Rede stehenden Achtlinge »einem dachlosen Thurme mit vier Zinnen auf den Ecken.« Sehr mannigfach und zum Theil verschiedener Deutung fähig sind diese vielfachen Zwillinge des Feldspaths: es kommen auch Achtlinge vor, deren Scheitel ebenfalls durch acht Flächen *T* gebildet werden, deren scheinbar quadratisches Prisma indeß nicht aus Flächen *P*, sondern aus acht *M*-Flächen besteht (vergl. Zeitschr. d. d. geol. Ges. Jahrg. 1862, S. 440).

43. Ueber den Meteoriten von Girgenti.

Zu den wenig bekannten, und durch Proben nur in einigen wenigen Sammlungen vertretenen Meteoriten gehört derjenige Stein, welcher 1853, 10. Febr. 1 Uhr Nachm. bei Girgenti in Sicilien fiel. Nach Prof. Buchner (s. dessen verdienstvolles Werk »die Meteoriten in Sammlungen« S. 84) wog der Stein 3 bis 4 K., Bruchstücke desselben befinden sich im Besitze Greg's (9,2 Gr.), in Wien (17,5 Gr.), London (7,02 Gr.), so wie in der v. Reichenbach'schen Sammlung, endlich bei Shepard und Nevill; während die Hauptmasse im Besitze des Prof. Gemmellaro, jetzt in Palermo, geblieben ist. Ueber den Stein selbst theilt Buchner mit, daß derselbe »dicht, feinkörnig ist und sehr feine silberweiße Eisenheilchen enthält«.

Da Hr. Dr. Krantz nicht nur zwei vor Kurzem von Palermo mitgebrachte gröfsere Stücke des Steins (im Gewichte von 46,602 Gr. und 38,439 Gr.) mir zum Studium zur Verfügung stellte, sondern auch einige kleinere Fragmente zur Analyse übergab, so ergriff ich dankbar die dargebotene Gelegenheit, die Kenntnifs jenes seltenen Steins in etwas zu vermehren. Leider blieb mein Wunsch, etwas Genaueres über den Niederfall des Meteoriten zu erfahren, unerfüllt. Hr. Gemmellaro wandte sich auf meine Bitte an mehrere Personen in Girgenti, es war indeß Niemand mehr aufzufinden, welcher Augenzeuge des Ereignisses ge-

wesen, oder darüber hätte zuverlässigen Bericht geben können. Es ist einer der vielen Meteoritenfälle, deren Erscheinungen für die Wissenschaft vollständig verloren gegangen sind. Die Annahme, daß zu Girgenti nur Ein Stein gefallen, scheint nach einer brieflichen Mittheilung Gemmellaro's auf Irrthum zu beruhen, derselbe erwähnt nämlich neben dem in seinem Besitze befindlichen, noch einen »ganzen Stein« (*una pietra intera*), welcher gleichfalls von demselben Falle herrühre. Gemmellaro's Stein ist, mit Ausnahme der abgeschlagenen Stücke, ganz umrindet. — Die mir vorliegenden beiden Stücke zeigen sich zum Theil von der schwarzen Schmelzrinde bedeckt. Dieselbe ist etwas wellig, und erhebt sich zu kleinen Höckerchen, welche die Gegenwart des Nickeleisens verrathen. Der Stein ist ein *Chondrit*, licht-graulichweiss, sehr feinkörnig, dem Auge fast gleichartig erscheinend. Im Bruche fällt die große Menge allerfeinster schwarzer Schmelzlinien auf. Sie laufen von der äussern Schmelzrinde aus, und scheinen von dort auch erfüllt worden zu seyn, obgleich es bei ihrer äusserst geringen, zuweilen erst durch die Lupe wahrnehmbaren Dicke unbegreiflich ist, wie sie sich mit Schmelzmasse füllen konnten. Die feinen, sich zu einem verworrenen Maschenwerke verbindenden, schwarzen Schmelzlinien laufen mitten durch die in der Masse erkennbaren Gemengtheile, namentlich die Kugeln und die gerundeten Krystallkörner des Olivins, hindurch. Um die Magnetkiespartikel schmiegen sich die Schmelzlinien meist herum, doch sah ich auch zuweilen, daß jene von denselben durchzogen werden. Das der Silicatmasse eingemengte Nickeleisen ist von silberweisser Farbe. Die Menge desselben ist geringer als z. B. in den Pultusker Steinen. Wie bei dem Krähenberger Aërolithen (s. dies. Ann. Bd. 136, S. 328 bis 336) bildet auch hier das Nickeleisen neben den runden oder gezackten Körnern auch die Ausfüllung feinsten Gänge oder Adern. Der Magnetkies erscheint in etwas größerer Menge als das Eisen, er ist von speigelter bis tombakrauner Farbe, zuweilen auch stahlblau angelaufen. Die Körnchen des Magnetkieses

gruppi-
chen).
nehmen
dazu,
Steins
Kugeln
menha
runde
Zahl
sphäri-
rissen
Bruch
letzter
rühren
sind
dem
ein A
äusser
blättc
halten
Meteor
bestim
zwise
berg.
zu 12
aber
einige
lyse
funde
das V

D
als in
tuske
fand

gruppiren sich wohl zu kleinen Kreisen (resp. Kugelflächen), welche an dem sphärischen Gefüge des Steins theilnehmen. Auch die Körnchen des Chromeisens gesellen sich dazu, so daß auf diese Weise die kugelige Structur des Steins deutlicher hervortritt. Eigentliche dunkle Chondritkugeln, welche beim Zerschlagen des Steins ihren Zusammenhalt bewahren, und auf der einen Bruchfläche eine gerundete Höhlung zurücklassen, sind nur in sehr geringer Zahl vorhanden. Wohl aber bemerkt man häufig jene sphärischen Partien, welche durch den Gesteinsbruch zerrissen werden, und einen schimmernden, oft etwas faserigen Bruch zeigen. Ihre Farbe ist grau oder ganz lichtgrün, letzterer Farbenton wohl von einer Spur Nickeloxyd herührend. Gerundete Krystallkörner von gelblicher Farbe sind der Analogie nach wohl für Olivin zu halten. Unter dem Mikroskope erscheint die Hauptmasse des Steins als ein Aggregat weißer krystallinischer Theilchen. Wofür ein äußerst kleines, gelblich grünes, glimmerähnliches Krystallblättchen, welches im Gemenge wahrgenommen wurde, zu halten, muß dahingestellt bleiben. Das spec. Gewicht des Meteoriten von Gircnti, an einem jener größern Stücke bestimmt, beträgt 3,549 (bei $18\frac{1}{2}^{\circ}$ C.), und steht demnach zwischen den Steinen von Pultusk und dem von Krähenberg. Die mit dem Magneten ausziehbaren Theile wurden zu 12,0 Proc. des ganzen Steins bestimmt. Diese enthalten aber außer einer sehr kleinen Menge von Magnetkies noch einige Silikattheile. Nachdem diese von der, durch die Analyse (zu welcher nur 0,215 Gr. zur Verfügung standen), gefundenen Zusammensetzung abgezogen waren, stellte sich das Verhältniß wie folgt, heraus:

8,3 Proc. Nickeleisen

91,7 * unmagnetische Theile.

Die Menge des Nickeleisens beträgt demnach hier mehr als im Krähenberger Steine, weniger aber als in den Pultusker Meteoriten. Für die Mischung des Nickeleisens fand ich

87,3 Eisen

12,7 Nickel.

Diese Nickeleisen-Legirung kommt demnach derjenigen von Krähenberg nahe, welche 84,7 Eisen neben 15,3 Nickel enthält. Die Zusammensetzung der unmagnetischen Theile wurde in einer, mittelst Schmelzen mit kohlensaurem Natron ausgeführten Analyse (1,078 Gr.) wie folgt ermittelt:

	Chrom Eisen	1,20
Magnetkies ¹⁾	{ Schwefel	2,24
	{ Eisen	3,43
	Kieselsäure	43,11
	Thonerde	1,57
	Magnesia	26,84
	Kalkerde	1,85
	Eisenoxydul	17,96
	Manganoxydul	Spur
	Verlust (Natron)	1,50
		<u>100,00.</u>

Nach Abzug von Chromeisen und Magnetkies ergibt sich die procentische Menge der Silicate des agrigentischen Meteoriten:

Kieselsäure	46,61	Ox. 24,19
Thonerde	1,68	0,78
Magnesia	28,89	11,55
Kalkerde	1,99	0,57
Eisenoxydul	19,22	4,33
Natron	1,61	0,66
	<u>100,00.</u>	

Die Summen der Sauerstoffmengen, welche wir in den sämtlichen Basen annehmen, verhält sich zum Sauerstoff der Kieselsäure wie 1 : 1,352.

Eine directe Bestimmung der Alkalien, so wie der Nachweis von Kobalt und anderer etwa in kleinster Menge vorhandener Stoffe mußten unterbleiben, da mir nur 2 Gr. zur

1) Wenn die Zusammensetzung dieser Schwefeleisen-Verbindung FeS seyn sollte, also entsprechend der Formel des Troilit, so würden 2,24 Proc. Schwefel mit 3,92 Proc. Eisen verbunden seyn. Vergl. Dana, *Mineralogy* p. 58 und Petersen „Magnetkies von Auerbach“, 9. Ber. Offenb. Verein f. Naturkunde.

ganzen chemischen Untersuchung zur Verfügung standen. Ein Vergleich obiger Analyse mit der Zusammensetzung der Steine von Krähenberg und Pultusk zeigt eine so große Uebereinstimmung, wie wir sie größer bei irdischen Gesteinen nicht finden können.

Erklärung der Taf. IV, Fig. 1 bis 18.

- Fig. 1. Anorthit, Vesuv, in normaler Stellung, d. h. der rechte obere Octant des eingeschriebenen Axenkreuzes wird von lauter stumpfen Winkeln gebildet. S. 452.
- Fig. 2. Anorthit in gewendeter Stellung. Unter den ebenen Winkeln des rechten obren Octanten sind zwei spitz, diejenigen zwischen den Axen *a* und *b*, so wie zwischen den Axen *b* und *c*. Man erhält die Stellung der Fig. 2 aus der normalen, wenn man den Krystall 180° dreht um eine in der makrodiagonalen Ebene liegende Normale zur Verticalaxe *c*. S. 453.
- Fig. 3. Anorthit-Zwilling. Drehungsaxe die Länge Diagonale der Basis oder die Axe *b*, Verwachsungsebene *P*. Die Figur soll die Nichtüberdeckbarkeit der Basen *PP* zeigen und die Entstehung der dadurch bedingten Ueberwachsungskanten. Durch zwei feine Linien ist das auf der Fläche *M* entstehende körperliche Ueberwachsungsdreieck angedeutet. S. 454.
- Fig. 4. Anorthit - Durchkreuzungszwilling, Drehungsaxe die Axe *b*. Auf den Flächen *MM* die schiefen Ueberwachsungskanten.
- Fig. 5. Die Basen beider Zwillingindividuen der Fig. 3. S. 456.
- Fig. 6. Anorthit-Zwilling, Vesuv. Einspringende Zwillingkanten auf den Flächen *en*, *op*, *yy* etc. S. 462.
- Fig. 7. Oligoklas vom Vesuv, 7*a* gerade Projection auf die Horizontalebene mit allen beobachteten Flächen.
- Fig. 8, 8*a*. Oligoklas-Zwilling. Drehungsaxe die Normale auf *M*. S. 473.
- Fig. 9, 9*a*. Oligoklas-Zwilling. Drehungsaxe die Kante *T:l*

- oder die Verticalaxe. 9b die beiden Individuen besitzen eine unsymmetrische Ausbildung. S. 474.
- Fig. 10. Oligoklas-Zwilling. Drehungsaxe die in der Basis liegende Normale zur Brachydiagonalen, oder die Makrodiagnale. S. 478.
- Fig. 11. Wollastonit, Vesuv; 11a gerade Projection auf die Horizontalebene; 11b auf die Längsfläche. S. 484.
- Fig. 12, 12a. Orthit, Vesuv. y am Orthit früher nicht beobachtet. S. 492.
- Fig. 13. Humit II Typus, Drillingskrystall. S. 520.
- Fig. 14, 14a. Humit II Typus, einfacher idealer Krystall mit vollflächiger Ausbildung. S. 520.
- Fig. 15, 15a. Humit II Typus, Durchkreuzungszwilling, mit hemiëdrischer Ausbildung der rhombischen Octaëder r , r^3 und r^2 . S. 521.
- Fig. 16, 16a. Neues Mineral von Laach, Amblystegit in schiefer und gerader Projection. S. 530.
- Fig. 17, 17a. Vielfacher Sanidin-Zwilling, Vesuv, in der Sammlung zu Neapel. Sechslingsgruppe, bestehend aus zwei, parallel P verbundenen sogenannten Bavenoër-Drillings; in schiefer und gerader Projection. S. 538.
- Fig. 18, 18a. Vielfacher Zwilling des künstlichen Feldspaths von Sangerhausen. Acht Individuen, verbunden zu vier Bavenoër-Zwillingen, bilden die Gruppe. S. 540.

Anmerkung 1. Alle, welche sich für die schwierigeren Fragen der Krystallographie interessiren, werden gewiss die zur Abhandlung G. Rose's »Ueber die regelmäßigen Verwachsungen des Albit's« (d. Ann. Bd. CXXIX, S. 1—15) gehörigen, vortrefflichen Figg. 2 und 3 Taf. I mit neuer Belehrung wiederholt betrachten, um so mehr da dieselben durch eine Vergleichung mit unserm Anorthitzwilling ein erhöhtes Interesse gewinnen. Es mögen in Bezug auf diese und die nächstfolgenden Figuren derselben Tafel einige Bemerkungen gestattet seyn. Es findet nämlich ein Unterschied in Rücksicht der nicht überdeckbaren Kanten (oder Ränder) der Verwachsungsflächen PP beider Individuen statt zwischen dem Periklinzwillinge des Albit's (G. Rose, (Figg. 2 und 3) und unserem Anorthit. Bei letzterem convergiren die betreffenden Kanten (also $l : P$ mit $T : P$, $f : P$ mit $z : P$ und ebenso $T : P$ mit $l : P$, $z : P$ mit $f : P$) nach dem

Ende der makrodiagonalen Axe, da ja diese hier Drehungsaxe ist. Bei dem Albit convergiren umgekehrt jene Kanten nach dem Ende der, beiden Individuen gemeinsamen brachydiagonalen Axe. Die Divergenz oder Convergenz der nicht überdeckbaren Ränder der Verbindungsebenen bedingt nun die Richtung der Ueberwachungskanten. Dieselben *senken* sich, wenn das untere Individuum gegen das obere fortwächst (wie es in Rose's Fig. 2 rechts vorne, in meiner Fig. 3 rechts hinten stattfinden würde) nach derselben Seite *hinab*, wohin die Randkanten *convergiren*. Ueberwachungskanten sind aber überhaupt nur da möglich, wo Flächen sich *einspringend* begegnen, also in den Rose'schen Figg. 2 auf der rechten Seite, und 4 auf der linken Seite. In den Figg. 4 bis 7, denen in Bezug auf den Verlauf der Zwillingskanten über die Prismenflächen offenbar eine mehr nur theoretische Bedeutung zukommt, haben wir es augenscheinlich nicht mit Ueberwachungskanten zu thun. Eine Kante dieser Art, wenn sie zwischen den Flächen $l : \underline{T}$ Fig. 2 zur Ausbildung käme, würde eine vom Verlaufe der entsprechenden Kante in Fig. 4 gerade entgegengesetzte Richtung haben; während die, einen auspringenden Winkel bildenden Flächen $T : \underline{l}$ derselben Figur nach dem Gesetze der Ueberwachung überhaupt nicht zum Schneiden kommen können. Dasselbe gilt für die Flächen \underline{T} und \underline{l} der Fig. 3; während die Ueberwachungskante von T und \underline{l} so verlaufen würde, wie sie in Fig. 5 gezeichnet ist. In keinem Falle darf man sich vorstellen, daß die Zwillingskanten der Figg. 4 bis 7 (wenn dieselben überhaupt für den Albit in Einer Ebene liegen können), der Verbindungsebene der Individuen entsprechen. Diese ist vielmehr, wenn auch wellig gekrümmt, im Allgemeinen parallel P , wie auch immer die nicht überdeckbaren Basisränder zur Ausgleichung, und die Prismenflächen zur Berührung kommen mögen.

Anmerkung 2. In dem Verzeichnisse der Mineralien des Monte Somma und des Vesuv (Leonh. und Bronn, N. Jahrb. 1853, S. 257. Roth, Vesuv S. 364), welches Scacchi auf Ersuchen C. von Leonhard's verfaßte, wird auch Albit genannt. Durch gütige briefliche Mittheilungen des Hrn. Senators Scacchi (d. d. 21. Aug. und 19. Oct.) habe ich die Gewißheit erlangt, daß jener Albit mit unserem Oligoklase identisch ist. Scacchi hatte die Gefälligkeit, mir seine den »Albit« betreffenden, nicht veröffentlichten Originalnotizen von drei trefflichen Handzeichnungen begleitet, zu übersenden. Die letztern stellen dar: Zwillinge nach dem Gesetze »Drehungsaxe die Vertikale« (so auch von ihm gedeutet), und zwar einen aus zwei rechten und einen aus zwei linken Hälften gebildeten Krystall, dann einen Zwilling nach dem Gesetze »Drehungsaxe die Normale zu M .« S. fand an seinen Krystallen bereits vor mehr als 20 Jahren folgende Flächen auf: $T, l, z, f, M, P, x, y, r, n, o, p, u, g$. S.'s Flächenbezeichnung ist bekanntlich eine ganz eigenthümliche, nicht

auf Parameter gegründete, mehr eine bloße Numerirung). Nicht ohne Interesse ist die Vergleichung der von ihm (Febr. 48, Nov. 50) gemessenen Winkel mit den obigen.

Kr. 1 (ähnlich meiner Fig. 9) $M : T = 118^\circ 18'$; $M : y = 89^\circ 30'$; $r : y = 163^\circ 12'$; $M : P = 86^\circ 15'$.

Kr. 2. (s. Fig. 8) $M : x = 149^\circ 10'$; $M : T = 118^\circ 9'$; $M : l = 119^\circ 30'$; $M : P = 86^\circ 30'$.

Kr. 3 (wie Fig. 9, nur liegt P vorne links) »Genaue Messungen«
 $M : P = 86^\circ 30'$; $M : x = 87^\circ 36'$; $M : x = 92^\circ 46'$; $M : r = 88^\circ 35'$;
 $M : u = 121^\circ 52'$; $M : y = 89^\circ 40'$; $P : x = 128^\circ 10'$; $P : r = 115^\circ 5'$;
 $P : y = 98^\circ 25'$; $M : o = 114^\circ 55'$.

Kr. 4 (wie Fig. 9) $f : M = 149^\circ 58'$; $f : x = 119^\circ 25'$ (über M);
 $f : l = 150^\circ 49'$; $M : P = 86^\circ 41'$; $M : x = 88^\circ 5'$; $M : P = 86^\circ 39'$;
 $M : x = 87^\circ 8'$.

Der Auswürfling, welchem die Krystalle 1 bis 3 entnommen waren, stellt ein Aggregat dar von »blättrigem Albit, röthlichbraunem Granat, dunkelgrünem Augit, mit einzelnen Krystallen von Nephelin.« Eine Spaltbarkeit parallel einer Fläche des rhomboëdischen Prisma's konnte S. nicht auffinden. Derselbe glaubte beobachtet zu haben, daß bei den Zwillingen mit »Drehungsaxe die Verticale« die Flächen $M : P : x : M$ in Eine Zone fallen. (Wenn auch bei der wechselnden Lage von x dies zuweilen recht augenähert der Fall seyn mag, so zweifle ich nicht, daß eine ganz genaue Beobachtung z. B. mit dem Fernrohrgoniometer stets eine Abweichung der Reflexbilder jener Flächen ergeben wird.) »Die Krystalle sind stets Zwillinge und mit denjenigen Ende aufgewachsen, an welchem die Flächen PP , xx ausspringende Winkel bilden würden.« Der Kr. 4 war einem »aus Albit, Augit, Glimmer, grauem Sodalith, Vesuvian bestehendem Handstücke entnommen. Die Albitkrystalle sind zuweilen von Augitprismen durchwachsen.«

Anmerkung 3. Mein verehrter Freund Hr. Dr. Hessenberg ermächtigt mich zu folgender Mittheilung in Betreff des, vor einer längeren Reihe von Jahren von ihm beschriebenen und gezeichneten Humitdrillings Typ. II. Ein wiederholtes, ganz genaues Studium jenes kleinen und außerordentlich schwierig zu enträthselnden Krystalls hat denselben erkennen lassen, daß seine frühere Auffassung (Min. Not. 1. Forts. S. 18—19) nicht vollkommen zutreffend sey. Es liegt vielmehr auch hier das von *Scacchi* für den Typ. II aufgestellte Zwillingsgesetz vor »Zwillingsebene $e^1 Sc$.« (a^2 Des Cl; $\infty P5$ für die oben den Humitkrystallen gegebene Stellung). Die Flächen r^2 und r^2 coincidiren mit einander, worin der Beweis für die Richtigkeit des ausgesprochenen Gesetzes beruht; etwaige kleine Abweichungen im Niveau sind für Störungen zu halten. In Bezug auf die von ihm neu beschriebene Fläche $\frac{1}{2}P\infty$ weist Hr. Hessenberg auf folgende

Thatsache hin: Wenn man den Drilling Fig. 20 (Abh. Senk. Ges. Bd. II Taf. XIV) am Goniometer im Sinne der Prismenzone dreht in der Weise, daß zuerst die untere Fläche $\bar{P}\infty$ (e^2) spiegelt, dann die obere, so erhält man nun den Reflex der Fläche $\frac{1}{2}\bar{P}\infty''$ (e) des in der Figur oben befindlichen Individuums eher, als denjenigen der Fläche $\frac{1}{2}\bar{P}\infty$ (e) des ersten Individuums. Uebersieht man die zuweilen haarfeine Zwillingssuge, so kann man sehr leicht die Fläche $\frac{1}{2}\bar{P}\infty''$ des oberen Individuums für eine Abstumpfung der Kante $P\infty: \frac{1}{2}\bar{P}\infty$ des ersten Individuums halten. Geschieht es, so würde der Fläche in Bezug auf dieses Individuum die Formel $\frac{3}{2}\bar{P}\infty$ zukommen. Nur diejenigen, welche selbst versucht haben, das scheinbar »fast unentwirrbare Durcheinander« der dennoch bewundernswerth gesetzmäßigen Humitdrillinge Typ. II zu entziffern, vermögen zu beurtheilen, wie leicht man Täuschungen anheimfällt bei dem Aufblitzen der fast dem Auge unsichtbaren Flächen. — Hr. H. erklärt demnach die auf seine frühere Mittheilung gegründeten Worte Des Cloizeaux's im *Manuel d. Min.* p. 141: »De son côté etc.« für nicht erwiesen.

Anmerkung 4. Aus meiner Analyse des Labrador's aus dem Nārödal (s. Mitth. No. 32, diese Ann. Bd. 136, S. 424) glaubte ich den Schlufs ziehen zu dürfen, daß die untersuchte Varietät nicht als eine isomorphe Mischung von Anorthit und Albit betrachtet werden könne. Mein verehrter Freund, Hr. Dir. Prof. Tschermak, hielt indeß auch in Bezug auf den Nārödaler Labrador, gestützt auf eine neue Analyse des Hrn. Prof. Ludwig in Wien, seine Theorie aufrecht, daß die Kalknatronfeldspathe isomorphe Mischungen von Albit und Anorthit seyen (»Bemerkungen über die chem. Constitution der plagioklast. Feldsp. diese Ann. Bd. CXXXVIII, S. 162—171). Nachdem eine neue Analyse von mir ein der ersten ähnliches Resultat ergeben (s. »Nochmals der Labrador aus dem Nārödal, diese Ann. Bd. CXXXVIII, S. 171), ersuchte ich Hrn. Prof. Rammelsberg, bei der Wichtigkeit des in Rede stehenden Minerals für die chemische Theorie der Feldspathe, sich der Mühe einer wiederholten Analyse desselben zu unterziehen. Von lebhaftem Interesse für diese Frage erfüllt, hatte Hr. R. die dankenswerthe Gefälligkeit, meine Bitte zu erfüllen. Derselbe bestimmte zunächst nur Kieselsäure, Thonerde, Kalkerde, die Bestimmung des Natrons einer spätern Analyse vorbehaltend.

	Ludwig	Rammelsberg	Rath (Anal. I)
Kieselsäure	48,94	51,36	51,24
Thonerde	33,26	32,50	31,31
Kalkerde	15,10	15,34	15,63
Natron	3,30	Verlust 0,80	Natron 1,86

Rammelsberg's Resultat steht demnach in Bezug auf Thonerde und Kalkerde zwischen den Zahlen Ludwig's und den meinigen,

während die Kieselsäuremengen bei R. und mir fast genau übereinstimmen ¹⁾).

Anmerkung 5. In Bezug auf den von mir (s. Mitth. 25, Bd. CXXXV, S. 579, im Ausz. in Verh. Niederrhein. Ges. Sitz. 7. Nov. 1867) als ein bisher nicht beobachtetes Vorkommniß erwähnten »rothen Olivin in den Laacher Sanidin-Auswürflingen« (»Farbe und Durchscheinendheit erinnern ganz an jene edle, stark durchscheinende Abänderung des Rutils aus dem Dolomit des Binnenthals«) hat Hr. Prof. Fuchs in Heidelberg die Güte, mich zu belehren, »dafs in Laven die rothe Farbe am Olivin mehrfach vorkomme« (s. Heidelb. Jahrb. d. Litt. 1869, 1). Mit diesen in Folge späterer Veränderungen gerötheten Krystallen, welche wohl allgemein bekannt sind (ich beschrieb solche von unserem vulkanischen Forstberge bei Laach, s. Zeitschr. d. d. geol. Ges. 1864 S. 79), hat indeß der kleine durchscheinende blutrothe flächenreiche Olivinkrystall in der Sammlung des Hrn. Oberpostdirectors Handtmann in Coblenz keine weitere Aehnlichkeit.

Anmerkung 6. Der Charakter der Doppelbrechung des Trydimits wurde an den von Geh. R. Rose künstlich dargestellten Krystallen durch Geh. R. Max Schultze als positiv (also entsprechend derjenigen des Quarzes) bestimmt.

III. *Nachtrag zu dem Aufsätze »Ueber die Krystallformen von Salzen einiger vom Phenol sich ableitenden Sulfosäuren«* ²⁾; von G. vom Rath.

Die beiden, in Bezug auf ihre Form hier zu beschreibenden Salze, ein Kali- und ein Kupfersalz wurden, wie auch die früher gemessenen, von Hrn. Prof. Kekulé dargestellt. Derselbe erläuterte die Zusammensetzung und Darstellung der in Rede stehenden Verbindungen durch folgende gütige Zuschrift.

»Sie erinnern sich aus der frühern Mittheilung, dafs bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol zwei isomere

1) Anm. bei der Corr. Eine höchst sorgfältige directe Natronbestimmung durch Hrn. Prof. Rammeisberg ergab 3,29 Proc., also nahe übereinstimmend mit der Analyse des Prof. Ludwig. R. schließt daraus, dafs die Substanz des Nürödaler Labradors nicht homogen ist.

2) S. Ann. Bd. CXXXV, S. 591.

Modificationen einer Sulfosäure entstehen; die Phenolmeta-sulfosäure und die Phenolparasulfosäure. Die erstere entsteht, wie ich in der Zwischenzeit nachgewiesen habe (Berichte der Niederrhein. Gesellsch. Sitz. d. chem. Section v. 26. Juni 1869), wenn ein Gemisch von Phenol und Schwefelsäure einige Tage sich selbst überlassen bleibt; die zweite Modification wird nur beim Erhitzen des Gemisches in gröfserer Menge erhalten. Die beiden Salze, deren Form Sie jetzt nachträglich zu bestimmen so gefällig waren, gehören der Phenolparasulfosäure an. Es sind

1. Das Kalisalz: $C_6H_4(OH)SO_3K$. Es ist wasserfrei.

2. Eine Form des Kupfersalzes. Das Kupfersalz dieser Säure krystallisirt nämlich beim Erkalten der heifsen Lösung oder auch beim freiwilligen Verdunsten bei Sommertemperatur in den grünen luftbeständigen Krystallen, deren Form sie schon beschrieben haben. Dieselben enthalten 3 Mol. Krystallwasser; ihre Formel ist: $C_6H_4(OH)SO_3 + 3H_2O$. Lässt man das Salz dagegen während der kälteren Jahreszeit freiwillig verdunsten, so erhält man die blauen Krystalle von der Farbe des Kupfervitriols, die sie jetzt in Händen haben. Diese Krystalle verwittern sehr leicht; sie enthalten 5 Mol. Krystallwasser. $C_6H_4(OH)SO_3Cu + 5H_2O$.

Dieses blaue Salz hat eine ganz aufsergewöhnliche Neigung, grofse Krystalle zu bilden; ich habe öfter Krystalle besessen, welche bis zu 2 Zoll lang waren; einzelne in einer Schale zurückbleibende Tropfen erstarren bisweilen zu einem einzigen wohlausgebildeten Krystalle.

Parasulfosaures Kali. Krystallsystem rhombisch. Axenverhältnifs

$$a : b : c = 0,87988 : 1 : 1,0076.$$

Diefs Verhältnifs wurde hergeleitet aus folgenden zwei Messungen:

$$o : o'' \text{ (makrodiag. Endkante) } = 102^\circ 14'$$

$$o : o' \text{ (brachydiag. Endkante) } = 112^\circ 56'$$

$$\text{Beobachtete Flächen: } o = (a : b : c); \quad P$$

$$m = (a : b : \infty c); \quad \infty P$$

$$b = (b : \infty a : \infty c); \quad \infty P \infty.$$

Die Form der lichtgelblich gefärbten Krystalle ist tafelförmig durch Vorherrschen der Längsfläche.

	Berechnete	Gemessene
	Kanten	
$o : o'$ (Seitenkante)	$= 113^{\circ} 30'$	
$o : m$	$= 146 \ 45$	$147^{\circ} \ 4'$
$m : m'$ (vorne)	$= 97 \ 18\frac{1}{2}$	$97 \ 20$
$o : b$	$= 123 \ 32$	$123 \ 33.$

Parasulfosaures Kupfer. Krystallsystem triklin. s. Figuren 19 und 19a. Axenverhältnisse

$$a : b : c = 0,77036 : 1 : 0,61495.$$

$$A = 99^{\circ} 13'; \quad B = 97^{\circ} 21'; \quad C = 98^{\circ} 40';$$

$$\alpha = 98^{\circ} 16'; \quad \beta = 96^{\circ} \ 6'; \quad \gamma = 97^{\circ} 38\frac{1}{2}'.$$

Diese Winkel beziehen sich auf den rechten oberen Octanten. Die Bedeutung von A , α etc. s. d. Annalen Bd. CXXVIII, S. 29.

Die der Berechnung zu Grunde gelegten Fundamentalwinkel sind:

$$a : b = 98^{\circ} 40'$$

$$a : d = 133 \ 0$$

$$b : d = 101 \ 56 \text{ über } f$$

$$c : d = 102 \ 52$$

$$d : g = 153 \ 50.$$

Beobachtete Flächen:

$$f = (a : b : c); \quad P$$

$$g = (a : b' : c); \quad 'P$$

$$e = (a' : b : c); \quad ,P$$

$$h = (a' : b' : c); \quad P_i$$

$$a = (a : \infty b : \infty c); \quad \infty \bar{P} \infty$$

$$b = (b : \infty a : \infty c); \quad \infty \bar{P} \infty$$

$$d = (a : c : \infty b); \quad 'P' \infty$$

$$c = (a' : c : \infty b); \quad ,\bar{P} \infty$$

$$i = (2b : c : \infty a); \quad \frac{1}{2} P' \infty$$

$$k = (2b' : c : \infty a); \quad \frac{1}{2} 'P \infty.$$

Es beträgt die Neigung der Kante

$$e : f \text{ zur Axe } c = 52^{\circ} 31\frac{1}{3}'$$

$$g : h \text{ " " " " } = 64 \text{ } 32\frac{1}{3}$$

$$f : g \text{ " " " " } = 47 \text{ } 42\frac{1}{2}$$

$$e : h \text{ " " " " } = 55 \text{ } 10.$$

Aus den Axenverhältnissen berechnen sich folgende Winkel:

	berechnet	gemessen
$a : c$	$= 124^{\circ} \frac{1}{2}'$	$124^{\circ} 9'$
$a : e$	$= 114 \text{ } 59^*$	
$a : f$	$= 129 \text{ } 26$	
$a : g$	$= 127 \text{ } 25\frac{1}{2}$	
$a : h$	$= 125 \text{ } 2$	
$b : c$	$= 88 \text{ } 3 \text{ über } h$	
$b : e$	$= 118 \text{ } 47\frac{1}{2}$	$118 \text{ } 46$
$b : f$	$= 124 \text{ } 4\frac{1}{2}$	$123 \text{ } 52$
$b : g$	$= 104 \text{ } 14$	
$b : h$	$= 115 \text{ } 40$	
$c : e$	$= 153 \text{ } 9\frac{1}{2}$	$153 \text{ } 10$
$c : h$	$= 152 \text{ } 23$	$152 \text{ } 21$
$d : f$	$= 157 \text{ } 51\frac{1}{3}$	$157 \text{ } 34$
$e : f$	$= 115 \text{ } 35$	
$e : h$	$= 125 \text{ } 32\frac{1}{2}$	$125 \text{ } 32\frac{1}{2}$
$g : f$	$= 131 \text{ } 41\frac{1}{2}$	
$g : h$	$= 107 \text{ } 32\frac{1}{2}$	$107 \text{ } 27$

Die Messung der Krystalle dieses Kupfersalzes, welche mittelst des Fernrohrgoniometers geschah, bot wegen ihrer großen Verwitterbarkeit einige Schwierigkeit dar. Ein frisch aus der Mutterlauge genommener Krystall ist bereits nach kaum einer Stunde zu Messungen untauglich.

IV. *Versuche über Zerstreuungsbilder; von Wilhelm von Bezold.*

Im Bande XIV. 2. S. 1 bis 30 des Archivs für Ophthalmologie habe ich eine Abhandlung veröffentlicht: »Ueber Zerstreuungsbilder auf der Netzhaut.« In diesem Aufsätze wurde eine Reihe von Versuchen beschrieben, bei welchen durch Betrachtung gewisser Figuren aus Entfernungen, für welche man nicht mehr accommodiren kann, förmliche Trugbilder entstehen. Die Entstehung dieser Trugbilder läßt sich nun vollständig erklären, wenn man die Theorie der Zerstreuungsbilder mathematisch entwickelt, und dann darauf gestützt die Helligkeit an irgend einer Stelle eines solchen Bildes sucht. Diefes ist in der angeführten Arbeit geschehen, und dabei eine vollständige Uebereinstimmung mit den Resultaten der Beobachtung und Messung erzielt worden.

Da jedoch die Anstellung solcher physiologisch optischer Versuche manchen Personen nur mit Schwierigkeit und nicht in überzeugender Weise gelingt, und da es auch nicht jedermanns Sache ist, längeren mathematischen Deductionen zu folgen, so war ich darauf bedacht, das Wesentliche der Erscheinung durch einen Versuch mit einer Linse objectiv anschaulich zu machen.

Da diese Versuche, welche ich erst neuerdings angestellt habe, ebenso leicht ausführbar als hübsch und überraschend sind, so dürfte ihre Beschreibung wohl auch hier am Platze seyn. Vorerst sollen jedoch in Kürze die subjectiven Versuche reproducirt werden, welche den Ausgangspunkt der ganzen Untersuchung bildeten.

Es war mir häufig aufgefallen, dafs manche Objecte im Zerstreuungsbilde, d. h. bei der Betrachtung aus einer Entfernung, für welche man nicht accommodiren kann, ziemlich deutliche Conturen zeigen, und bei veränderter Farbe und Gestalt zur Entstehung förmlicher Trugbilder Anlaß geben

können. So erschienen mir z. B. kleine, ovale, sehr dunkle Photographien in weißem Carton und dunklem ovalen Rahmen aus einer Entfernung von mehreren Füssen, d. i. aus einer Distanz, welche die meines Fernpunktes (6 Zoll) beträchtlich übertrifft, als milchweiße ovale Flecke auf bräunlichem dunklerem Grunde. Tapeten zeigten mir unter den gleichen Umständen oft ein gänzlich verändertes Muster usw.

Indem ich diese Trugbilder genau studirte, gelang es mir, einige Figuren herzustellen, welche diese Erscheinungen in höchst auffallendem Grade zeigen, und zugleich einen sehr einfachen und schlagenden Beweis für die Farbenabweichung des Auges liefern.

Das Ergebniss der Versuche, welche man mit diesen Figuren anstellen kann, ist selbstverständlich von der Beschaffenheit des beobachtenden Auges abhängig. Die folgenden Beschreibungen beziehen sich alle auf ein kurzsichtiges Auge, da ich selbst an Myopie leide. Ein normales Auge muß sich demnach zur Wahrnehmung derselben Erscheinungen eines passenden Convexglases bedienen. Für ein übersichtiges Auge müssen die Figuren in viel kleineren Dimensionen ausgeführt und dem Auge genähert werden, während man sie vom kurzsichtigen entferne. Unter diesen Voraussetzungen wird auch der Uebersichtige dieselben Erscheinungen beobachten, wie der Kurzsichtige, nur werden die Färbungen im entgegengesetzten Sinne auftreten, d. h. es werden sich die complementären Töne zeigen, also z. B. statt eines bläulichweißen ein röthlich gelber Fleck erscheinen, statt eines röthlichbraunen Ringes ein blauschwarzer usw. Selbstverständlich kann auch ein Normalsichtiger die Versuche in dieser Weise anstellen, und sich so die Benutzung eines Convexglases ersparen.

Die Versuche sind nun folgende:

Betrachtet man einen kreisrunden schwarzen Fleck (Fig. 17 Taf. V) auf weißem Grunde zuerst aus der größten Distanz, für welche man accommodiren kann, und entfernt man sich dann allmählig immer weiter von demselben, so scheint er sich immer mehr zusammenzuziehen, während ein

ihn umgebender grauer Hof fortwährend an Umfang gewinnt. Mit einem Male aber verschwindet das schwarze Centrum vollständig und an seine Stelle tritt ein heller, etwas bläulich gefärbter Fleck, der bei zunehmender Entfernung sich immer mehr vergrößert, bis endlich das Ganze nebelartig verschwimmt. Diese Erscheinung ist jedoch wenig auffallend, und leicht nach bekannten Grundsätzen zu erklären.

Anders gestaltet sich jedoch die Sache, wenn man an die Stelle des unbegrenzten Grundes einen weissen Ring (Fig. 18 Taf. V) treten läßt, wobei man den äusseren Radius desselben am Besten dreimal so groß wählt als den innern. Dann sieht man in der richtigen Entfernung eine ziemlich gut begrenzte, entschieden bläulich weisse Fläche an die Stelle des schwarzen Punktes treten, umgeben von einem dunkleren röthlich braunen Ringe, der abermals von einem helleren umschlossen wird.

Die Figur ist demnach im Zerstreuungsbild vollständig umgekehrt, man sieht das *Negativum* des Originals, jedoch ein wenig gefärbt.

Viel schöner sieht man diese Umkehrungen und zwar mehrmals nacheinander, wenn man eine Reihe abwechselnd heller und dunkler, concentrischer gleichbreiter Ringe dem Auge darbietet. Betrachte ich die Fig. 19 (ein Normalsichtiger oder Uebersichtiger bringe statt dessen die kleinere Fig. 19a nahe ans Auge) aus verschiedenen Entfernungen, so kann ich zwei, ja sogar drei Umkehrungen beobachten, dann aber nimmt bei fortgesetzter Entfernung vom Objecte das Ganze eine höchst eigenthümliche Gestalt an. Die Kreislinien, die bei der ersten Umkehrung noch ganz regelmässig erscheinen, zeigen bei der zweiten schon bedeutende Abweichungen von ihrer ursprünglichen Form und gehen endlich in ein System mannigfaltig gekrümmter und unterbrochener Linien über. Bei binocularer Betrachtung erhält man den Eindruck einer Rosette.

In Fig. 21 und 22 Taf. V habe ich versucht diese Erscheinung zu zeichnen, wie sie sich bei einäugiger (Fig. 21) und bei doppeläugiger (Fig. 22) Betrachtung darstellt. Uebrigens

ist es
fest z
Gan

D
einma
beoba
feinen
brach
Umke
sind i
klärli
anzus
anstre
ihm
andre
tes ge

A
gleich
Streif

A
färbt.
des A
sichtb
Auffa
streu
Lichte
es mi
demn
ein U
welch
Beob
Weis
welch
oder

A
Betra
reits

1) H

ist es kaum möglich, diese Trugbilder durch eine Zeichnung fest zu halten, da ein einziger Lidschlag genügt, um das Ganze wesentlich umzugestalten.

Die zuletzt beschriebene Erscheinung wurde schon früher einmal, freilich in ganz anderer Form, von Helmholtz beobachtet. Helmholtz sagt nämlich ¹⁾, daß ein System feiner concentrischer Kreislinien, sehr nahe ans Auge gebracht, eigenthümliche Verzerrungen zeige. Die interessante Umkehrung der Figur so wie die dabei auftretenden Farben sind ihm jedoch vollkommen entgangen, was sehr leicht erklärlich ist, da der Versuch in dieser Form viel schwerer anzustellen ist: denn einerseits wirken die Accommodationsanstrengungen, welche das Auge immer macht, wenn man ihm Gegenstände sehr nahe bringt, äußerst störend, und andererseits ist es schwer bei einer solchen Lage des Objectes gegen das Auge eine günstige Beleuchtung zu erzielen.

Ähnliche Erscheinungen kann man an Systemen von gleichbreiten abwechselnd hellen und dunklen parallelen Streifen, wie sie Fig. 20 zeigt, wahrnehmen.

Alle diese Zerstreuungsbilder sind mehr oder minder gefärbt. Diese Färbungen, welche in der Farbenabweichung des Auges ihren Grund haben, werden um so lebhafter sichtbar, je rascher man sich von der Figur entfernt, am Auffallendsten in dem Augenblicke der Umkehrung des Zerstreuungsbildes. Beobachtet man bei monochromatischem Lichte, so fallen die Farbenänderungen weg und man hat es mit bloßen Helligkeitsänderungen zu thun. Man kann demnach durch bloße Betrachtung der Figuren 19 und 20 ein Urtheil über die Zusammensetzung des Lichtes gewinnen, welches z. B. ein gefärbtes Glas, das man während der Beobachtung vor das Auge hält, durchläßt. In ähnlicher Weise kann man mit bloßem Auge das Licht analysiren, welches Pigmente liefern, mit denen man die weißen Ringe oder Streifen überstrichen hat.

Alle diese Erscheinungen lassen sich durch theoretische Betrachtungen bis ins Einzelne erklären, was a. a. O. bereits geschehen ist. Man kann sie aber auch durch künst-

1) Handbuch d. physiolog. Optik S. 140.

liche Hilfsmittel vollkommen nachahmen, wie im Folgenden beschrieben werden soll.

Man belege Glasplatten mit Stanniol und schneide alsdann die oben angegebenen Versuchsfiguren aus diesen Belegungen in der Art aus, daß die dunklen Stellen durch das Stanniol gebildet werden, während an den hellen dasselbe weggenommen ist. Dann braucht man nur mit Hilfe einer Linse diese Platten von rückwärts passend zu beleuchten, um vermittelt einer zweiten Linse auf einem Schirme ein vergrößertes oder verkleinertes Bild der Figuren zu erhalten.

Verschiebt man alsdann den Schirm aus der Bildebene, so nimmt man dieselben Erscheinungen wahr, welche oben beschrieben wurden. Auch hier gelingt der Versuch am schönsten mit Fig. 19 Taf. V, und zwar wird er in mancher Hinsicht deutlicher und lehrreicher als bei der Ausführung mit bloßem Auge. Besteht nämlich die Figur aus dunklem Centrum und n hellen Ringen (es ist zweckmäßig, die Umgebung der Figur ganz abzublenden, d. h. dieselbe auf dunklem Grunde auszuführen), so kann man n Umkehrungen beobachten, d. h. man erhält n mal Figuren mit hellem Centrum, während im scharfen Bilde der centrale Kreis dunkel war. Hierbei nimmt aber die Anzahl der umgebenden dunklen Ringe jedesmal um Eins ab, so daß man zuletzt nur noch einen hellen Fleck auf etwas dunklerem Grunde vor sich hat. Soweit kann man es mit bloßem Auge bei einer einigermaßen größeren Anzahl von Ringen nicht treiben, da schon früher die oben beschriebenen Verzerrungen eintreten. Deshalb bezieht sich auf die oben gemachte Bemerkung, daß man Negative des Originals erblicke, eigentlich nur auf die inneren Ringe.

Benutzt man eine einfache nicht achromatische Linse, so sind die Ringe gefärbt, wie bei den subjectiven Versuchen, und zwar treten diese Färbungen in entgegengesetzter Reihenfolge auf, je nachdem man den Schirm in dem einen oder in dem anderen Sinne aus der Bildebene verschiebt.

Bei einer zusammengesetzten, aber nicht vollkommen achro-

matisc
men,
zu t
gen I
Prüfu
B
Linse
auf d
den V
Zerst
ter n
treten
bei d
hat n
liefer
und
Verz
D
gelha
steme
bewe
zwei
centri
D
Netz
leicht
B
der I
jectiv
Dime
Zerst
nutzt
Weis
ihrer
matis
kreis
sind,

matischen Linse kann man aus diesen Färbungen entnehmen, ob man es mit einer über- oder untercorrigirten Linse zu thun habe. Es dürfte deshalb diese Figur in den richtigen Dimensionen ausgeführt, ein gutes Probeobject für die Prüfung von Fernrohren oder Mikroscofen abgeben.

Bringt man auf die projecirende Linse oder zwischen Linse und Schirm dunkle Körper, klebt man z. B. Oblaten auf die Linse oder hält man die ausgespreizten Finger in den Weg der Lichtstrahlen, so erscheinen die Ringe des Zerstreuungsbildes verzerrt, und zwar um so mehr, je weiter man den Schirm aus der Bildebene entfernt hat. Es treten also hier wieder dieselben Erscheinungen auf, wie bei der subjectiven Ausführung des Versuches, und man hat mithin auf diese Weise den experimentellen Beweis geliefert, daß Trübungen der brechenden Medien des Auges und Unregelmäßigkeiten in der Form der Pupille solche Verzerrungen hervorrufen müssen.

Daß Unregelmäßigkeiten der brechenden Flächen, mangelhafte Centrirung usw. ebenfalls Störungen im Ringsysteme des Zerstreuungsbildes verursachen, kann man leicht beweisen, wenn man entweder die Linse schief stellt, oder zwei Linsen anwendet und diese mehr oder weniger gut centriert.

Die Erklärung dieser Erscheinungen sowohl auf der Netzhaut als auf dem Schirme ist ihren Hauptzügen nach leicht zu geben.

Bei zunehmender Entfernung der Projectionsfläche von der Bildebene (im Auge bewegt sich letztere, bei der objectiven Darstellung der Versuche die erstere) nehmen die Dimensionen des von jedem hellen Punkte entworfenen Zerstreuungskreises immer zu, greifen endlich bei den benutzten Objecten übereinander und erzeugen auf diese Weise Stellen, welche sich durch größere Helligkeit vor ihrer Umgebung auszeichnen. Da bei einem nicht achromatischen Systeme brechender Medien diese Zerstreuungskreise für die verschiedenen Spectralfarben ungleich groß sind, so tritt dieses Uebereinandergreifen für dieselben nicht

gleichzeitig, sondern successive ein, und es müssen demnach die durch das Uebereinandergreifen erzeugten helleren Stellen gefärbt erscheinen. Dabei ist klar, daß ein vollkommen symmetrisches dioptrisches System von einem symmetrischen Objecte immer nur symmetrische Zerstreuungsbilder entwerfen kann. Da aber diese Bedingung bei keinem Auge erfüllt ist, wie die sogenannten entoptischen Erscheinungen beweisen, so sind auch die Zerstreuungsbilder der einzelnen Punkte keine gleichförmig helle, regelmäßig begrenzte Kreise, und mithin können auch die Zerstreuungsbilder symmetrischer Objecte nicht symmetrisch bleiben, sondern es müssen Verzerrungen eintreten, und zwar um so mehr, je größer die Zerstreuungskreise werden.

Hinsichtlich der schärferen Durchführung dieser hier nur angedeuteten Erklärung muß ich auf die genannte Abhandlung verweisen.

München den 9. October 1869.

**V. Ueber die Schwingungen einer Luftplatte,
welche denen einer festen Scheibe entsprechen;
von E. H. Vierth,**

Collaborator an der Friedrich-Wilhelms Schule zu Stettin.

Ohne von den Arbeiten des Hrn. Prof. Kundt, welche derselbe im 7. Hefte dieser Annalen S. 456 veröffentlichte, Kenntniß zu haben, hatte ich mich mit demselben Gegenstande, den Schwingungen einer Luftplatte, beschäftigt. Ich führe einige meiner Versuche hier an, weil sie zeigen, wie man auf einfachere Weise eine Luftscheibe erregen kann, als dieß durch Hrn. Prof. Kundt geschehen ist, und weil sie zu gleicher Zeit den Zusammenhang mit den Chladni'schen Figuren erkennen lassen.

Unmittelbar auf den Balken *AB* der *S*-förmigen Halteschraube (Fig. 1 Taf. V) wurde eine starke Platte gelegt,

a, auf deren Mitte ein rundes Korkstückchen von 10^{mm} Durchmesser und 1,5^{mm} Dicke, und hierauf eine Klangplatte, b, die so groß war, wie die untere Platte. Letztere war mit feinem weißen Sande bestreut, die obere dagegen, welche an einer Seite etwas über die untere hervorragte, mit Streusand. Näherte man nun die Scheiben durch die Schrauben C bis auf 1^{mm} Abstand, und erregte die obere durch einen Bogen so, daß sie die Chladni'sche Figur gab, welche Fig. 2 Taf. V zeigt, so gab die untere Platte das Bild Fig. 3. Denjenigen Stellen der Platte, welche Schwingungscentren sind, entsprechen »die« Punkte in der Figur der Luftscheibe, welche Kundt »einfache Knoten« nennt, den Durchschnitten zweier Knotenlinien aber die »doppelten Knoten«. Eine Vergleichung von Fig. 2 und 3 zeigt, daß, wie Kundt meint, allerdings eine auffällige Verschiedenheit der Figuren der Luftscheibe von denen einer festen Klangplatte stattfindet, doch läßt sich auch andererseits eine ebenso große Uebereinstimmung nicht verkennen. Nimmt man zur obern Platte eine Glasscheibe, so kann man unmittelbar die durch die Luftwellen erzeugte Figur sehen, doch habe ich gefunden, daß die bei einer Glassplatte sehr leicht miltönenden schrillen Obertöne die Schönheit der Figur sehr beeinträchtigen.

Schwierig ist es, beide Platten so einzuspannen, daß sie überall den gleichen Abstand haben, doch erreicht man dies, wenn sie einigermaßen parallel sind, am Besten durch entsprechende kleine Korkstückchen, welche man an den Stellen des Randes, an welchen Knotenlinien der Chladni'schen Figur enden, einklemmt. Ist die untere Platte alsdann nicht zu stark bestreut, der Ton der obern klar und mit wenigen Bogenstrichen hervorgebracht, so bieten die Figuren der untern Scheibe ein sehr schönes Bild. Am Rande treten gewöhnlich Störungen durch die äußere Luft ein; man beseitigt sie dadurch, daß man die untere Platte mit einem, die obere berührenden, Rande von feinem Papier umgiebt. Am deutlichsten werden die Figuren bei solchen Chladni'schen, welche die Platte in nicht zu kleine Theile zer-

legen; bei solchen muß man die Platten noch mehr einander nähern, um die Figur sauber zu erhalten. Hat man beide zu nahe gestellt, so giebt sich dieß durch Klirren kund.

Entfernt man die Scheiben von einander, so ändert sich das Aussehen der untern Figur. Abgesehen davon, daß sich weniger Linien zeigen, wirkt auch der Umstand ein, daß nicht alle Theile der Platte gleich stark schwingen: bei der Fig. 4 Taf. V haben die Theile *l* und *m* viel größere Ausweichungen als *n* und *o*, wenn man bei *p* streicht. Während also bei 1^{mm} Entfernung der Chladni'schen Figur 5 die Figur 6 entspricht, erhält man bei 2^{mm} Entfernung die Fig. 7, wenn oberhalb *q* gestrichen ist.

Je höher der Ton ist, desto kleiner werden die Abstände der Wellenlinien, oder Rippen, und zwar scheint nach meinen Versuchen nachfolgendes Gesetz der Abnahme zu bestehen.

Die vier Chladni'schen Figuren 8, 9, 10 und 11 entsprachen bei meiner Platte ziemlich genau den Tönen, welche Schubring in der »Zeitschrift für die gesammten Naturw.« (1867, S. 136 u. 137) anführt und die schon Chladni giebt,

nämlich resp. dem c_2, g_{is_2}, d_3, h_3 mit
den Schwingungszahlen 32, 49, 72, 119

Den Abstand der einzelnen Rippen der entsprechenden Figur der Luftscheibe fand ich aus mehreren Versuchen, indem ich an den Stellen Messungen ausführte, wo zwei Systeme an einander gränzten, resp. 2^{mm}, 1,6^{mm}, 1,3^{mm}, 1,08^{mm}.

Einzelne Rippen liegen weiter auseinander, dann sind die nächsten aber enger, so daß man, wenn man nie unter 10 Rippen mißt, stets dieselbe Durchschnittszahl erhält. Diese Zahlen verhalten sich nun ganz nahe umgekehrt wie die Quadratwurzeln der Schwingungszahlen. Denn diese Quadratwurzeln sind 5,7 7 8,5 10,9 (in runden Zahlen). Multiplicirt man aber die Rippenabstände mit 5,4 in umgekehrter Reihenfolge, so erhält man 5,83 7,02 8,64 10,8. Danach scheint das Gesetz zu bestehen: »Die Rippenab-

stände zweier Luftfiguren verhalten sich umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus den Schwingungszahlen der entsprechenden Chladni'schen Figuren.«

Stettin, August 1869.

**VI. Ueber die Aetzfiguren und den Asterismus
am Doppelspath;**
von Dr. Heinrich Baumhauer in Bonn.

Wenn man eine glatte Spaltungsfläche eines Kalkspath-rhomboëders mit verdünnter Salz- oder Salpetersäure schwach anätzt, was in einigen Secunden geschehen ist, so bilden sich auf derselben kleine dreiseitige Vertiefungen, welche gegen die Rhomboëderecken eine bestimmte Lage haben. Sie sind auf Fig. 12 Taf. V vergrößert abgebildet. Die Spitze der gleichschenkligen Dreiecke ist nach dem stumpfen Winkel gekehrt, welcher in die Scheitecke ausläuft. Die Seiten der vertieften Dreiecke sind etwas nach aussen gekrümmt. Gewöhnlich erweitern sich diese Vertiefungen bei fortgesetztem Aetzen, jedoch so, daß die Fläche verhältnißmäßig glatt bleibt. Seltener entsteht an einzelnen Stellen eine andere mit der Krystallform in engem Zusammenhang stehende Structur der Fläche, wie sie Fig. 13 zeigt. Die Fläche besteht dort aus lauter kleinen übereinandergeschobenen Rhomboëdern, die ihre Scheitecke dem Beschauer zukehren. Man sieht an einer solchen Fläche unter dem Mikroskop, wie das ganze Rhomboëder aus kleinen Individuen derselben Form aufgebaut ist.

Ich bin im Besitze eines sehr merkwürdigen Doppelspathes (von unbekanntem Fundort), welches sich dadurch auszeichnet, daß nach dem Aetzen mit verdünnter Salz- oder Salpetersäure ein paralleles Flächenpaar die zuerst erwähnte Structur mit dreieckigen Vertiefungen, die beiden übrigen

hingegen die auf Fig. 13 abgebildete Structur zeigen. Man sieht deutlich, daß ein charakteristischer und bleibender Unterschied nach den verschiedenen Richtungen in Bezug auf die Einwirkung der Säure stattfindet. Ich habe diese Erscheinung nur an dem einen Krystall beobachten können, indem andere scheinbar gleiche Krystalle wohl zuweilen beide Arten von Aetzfiguren auf einer Fläche (welcher dann aber die parallele durchaus nicht entsprach) zeigten, nie aber eine so durchgreifende und an jedem abgespaltenen Stücke sich deutlich wiederholende Differenz der verschiedenen Richtungen erkennen ließen. Man hat also hier ein Beispiel, daß nicht in jedem Kalkspathrhomboëder die drei Richtungen chemisch und physikalisch identisch sind. Der betreffende Kalkspath zeigte deutliche rhomboëdrische Zwillinglinien nach der einen ausgezeichneten Richtung (wie die Linien *abcd* auf Fig. 12 Taf. V andeuten), indess ist es zweifelhaft, ob dies von Einfluß sey, da andere Stücke, welche zum Theil noch stärker von solchen Zwillingflächen durchsetzt waren, gegen Aetzmittel sich ganz anders verhielten.

Wenn man nach einer Kerzenflamme hin durch ein auf einer Seite geätztes Kalkspathrhomboëder sieht (mag es nun auf der geätzten Fläche die eine oder die andere Structur zeigen), so bemerkt man in der Regel ein aus drei Strahlenbündeln bestehendes Bild. Die Lage der drei Strahlenbündel ist senkrecht zu den Seiten der dreieckigen Vertiefungen und fällt ungefähr zusammen mit den vertieften Kanten derselben (s. Fig. 14). Sind zwei parallele Flächen mit verdünnter Salz- oder Salpetersäure geätzt, so erblickt man beim Durchsehen einen sechsstrahligen Stern. Wahrscheinlich sind es bei den dreieckigen Vertiefungen die Seiten derselben, welche senkrecht zu sich selbst je ein Lichtbüschel aussenden. Dadurch, daß auf parallelen Seiten des Rhomboëders die Vertiefungen gegen einander umgekehrt liegen, muß im zweiten Falle ein sechsstrahliger Stern erscheinen (s. Fig. 14).

Dieselbe Erscheinung ist bei den geätzten Flächen mit

rhomb
Fall
geke
schein
ten, v
B
bild
M
paral
dem
hende
dünn
Die
welch
saffen
v.
Akad
Licht
mit S
schen
mit I
unvol
denn
erhäl
mässi
läfst.
I
und
E
zu G
halte
prüfe

rhomboëdrischer Structur (Fig. 13 Taf. V) für den ersten Fall schwieriger zu erklären. Man hätte hier eher die umgekehrte Lage des dreistrahligen Lichtbildes erwartet. Wahrscheinlich sind es hier die hervorstehenden Rhomboëderkanten, welche in gleicher Richtung Lichtstrahlen aussenden.

Bei reflectirtem Lichte erscheint das dreistrahlige Lichtbild in umgekehrter Lage als bei transmittirtem Lichte.

Merkwürdiger Weise erhielt ich durch Aetzen zweier paralleler Flächen mit starker Salpetersäure bei durchfallendem Lichte eine sehr schöne aus acht Lichtbüscheln bestehende Figur (Fig. 16), während dieselbe Säure nach der Verdünnung durch Wasser ein sechsstrahliges Bild lieferte. Die concentrirte Säure hatte jedoch Vertiefungen erzeugt, welche, wie Fig. 16 zeigt, eine etwas abweichende Form besaßen.

v. Kobell giebt (in den Sitzungsber. der Münchener Akad. 1862, »Ueber Asterismus und die Brewster'schen Lichtfiguren«) Folgendes an: »Wenn zwei parallele Flächen mit Salpetersäure geätzt wurden, so zeigt sich beim Durchsehen ein schiefwinkliges Kreuz an den stumpfen Winkeln mit Lichtflecken.« Diefs ist offenbar nichts anderes, als ein unvollkommen ausgeprägter sechsstrahliger Stern, wie man denn überhaupt die Figuren nicht stets in derselben Schärfe erhält, was sich leicht durch zufällig vorhandene unregelmäßige Vertiefungen auf den Flächen des Krystalls erklären läßt.

Ich beabsichtige, meine Untersuchungen über Aetzfiguren und Asterismus auch auf andere Körper auszudehnen.

Es wäre interessant, wenn andere Forscher die ihnen zu Gebote stehenden Doppelspathe ebenfalls auf ihr Verhalten gegen Aetzmittel nach den verschiedenen Richtungen prüfen und die gefundenen Resultate mittheilen wollten.

VII. *Entgegnung auf die kritische Bemerkung des Hrn. L. Boltzmann¹⁾; von R. Most.*

Hr. Boltzmann glaubt, daß der von mir im 136. Bande S. 140 vorgebrachten Veranschaulichung des zweiten Wärmegesetzes die stillschweigende Voraussetzung zu Grunde liege, $\frac{dQ}{T}$ sey ein vollständiges Differential. Ich will zunächst, bevor ich zeige, daß dies nicht zutrifft, den Nachweis führen, daß eine solche Voraussetzung den gewünschten Erfolg nicht so unmittelbar haben würde, wie Hr. B. meint:

1. Ist das Integral $J = \int M dx + N dy$, wo M und N Functionen von x und y sind, für geschlossene Curven gleich Null, so ist $M dx + N dy$ ein vollständiges Differential. Man bilde das Flächenelement $ABCD = dx \cdot dy$, wo $AB = dx$ und $AD = dy$ ist, so ist das Integral für die das Flächenelement umschließende Curve der Null gleich; faßt man dasselbe für die Curvenstücke AB und CD zusammen, so erhält man $-\frac{dM}{dy} dy \cdot dx$, und entsprechend für die Curvenstücke BC und DA : $\frac{dN}{dx} dx \cdot dy$; da nun $J = 0$ ist, so ergibt sich, mit Fortlassen des Factors $dx \cdot dy$:

$$\frac{dM}{dy} = \frac{dN}{dx}.$$

2. Der obige Satz läßt sich nicht ohne Weiteres umkehren¹⁾, wie Hr. B. zu glauben scheint, vielmehr läßt sich Folgendes behaupten:

1) Siehe Annal. Bd. 137, S. 495.

2) Clausius und Zeuner wenden den Satz 1 oft, die Umkehrung desselben aber in Beweisen, so viel ich weiß, nie an; nur in erläuternden Bemerkungen, bei denen es sicherlich gestattet ist, von singulären Fällen abzusehen, sprechen sie die Umkehrung aus: Clausius, Abhandl. über die mechan. Wärmetheorie Theil 1, S. 11. Zeuner, Mechan. Wärmetheorie S. 65.

Ist $M dx + N dy$ ein vollständiges Differential, so ist $J = \int M dx + N dy$ nur für solche geschlossenen Curven der Null gleich, in denen keine singuläre Punkte enthalten sind, d. h. Punkte, in denen M oder N unendlich oder unbestimmt sind; enthält der von der Curve umschlossene Flächenraum solche, so ist der Werth des Integrals gleich der Summe der Integrale der um diese Punkte beschriebenen unendlich engen Schlufscurven. Man denke sich wieder ein Flächenelement $ABCD$, so ist für den Punkt A : $\frac{dM}{dy} = \frac{dN}{dx}$, also ist $-\frac{dM}{dy} dy \cdot dx + \frac{dN}{dx} dx \cdot dy = 0$, das heist $\int M dx + N dy = 0$ für die geschlossene Curve $ABCD$; denkt man sich nun solche Flächenelemente zusammengelegt, so erhält man für eine geschlossene Curve s den Integralwerth $J = 0$ nur, wenn innerhalb derselben alle Flächenelemente die Gleichung $\frac{dM}{dy} = \frac{dN}{dx}$ zulassen; man muß also die singulären Punkte a, b, c (Fig. 23 Taf. V), wie bei den complexen Größen, von der *vollständigen* geschlossenen Curve ausschließen; bezeichnet man dann die Werthe der Integrale für die unendlich engen Gränzcurven mit A, B, C etc., so erhält man, unter der Voraussetzung, daß bei der Berechnung von A, B, C die Umkreisung in derselben Richtung wie bei s genommen wird; $J = A + B + C$; dabei ist noch der Einfachheit halber vorausgesetzt, daß M und N in der Nähe von a, b, c monodrom bleiben. Ist a der Punkt x_0, y_0 , so berechnet man A nach der Gleichung

$$A = \int_0^{2\pi} (M_1 \cdot \sin \varphi + N_1 \cdot \cos \varphi) d\varphi,$$

wo

$$M_1 = -\lim. (r \cdot M)_{r=0}$$

$$N_1 = \lim. (r \cdot N)_{r=0}$$

ist, wenn man in M und N setzt $x = x_0 + r \cos \varphi$, $y = y_0 + r \sin \varphi$ und dann r unendlich klein werden läßt; so ist z. B. bei dem vollständigen Differential

$$dJ = \frac{(y - y_0) dx - (x - x_0) dy}{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2} \quad J = -2\pi,$$

wenn die geschlossene Curve den Punkt x_0, y_0 enthält.

Es genügt also nicht nachzuweisen, daß dJ ein vollständiges Differential ist, um schließen zu können, J sey für eine geschlossene Curve Null; es muß auch gezeigt werden, daß $\frac{dJ}{dx}$ und $\frac{dJ}{dy}$ in dem ganzen Raume innerhalb der Curve keinen singulären Werth haben¹⁾, was aber wohl schwer *allgemein* zu erledigen ist.

Man sieht hieraus, daß die Folgerung des zweiten Wärmegesetzes: $\int \frac{dQ}{T} = 0$ aus der Annahme, $\frac{dQ}{T}$ sey ein vollständiges Differential, ihr Bedenkliches haben würde. Die Sache liegt, meiner Meinung nach, aber auch einfacher, als sie Hr. B. darstellt; betrachtet man das Differential $\frac{dQ}{T}$ in dem von mir vorgeschlagenen Coordinatensystem nach der Ordinate T und der Flächencoordinate Q , so ist es, wie man auf den ersten Blick sieht, tautologisch, zu sagen, $\int \frac{dQ}{T}$ ist gleich Null, oder zu sagen, die Curve $ABCD$ (Fig. 24 Taf. V) ist geschlossen; ich war mir deshalb wohl bewußt, daß das Zweite, wenn es zum Beweise des Ersten dienen sollte, nicht aus einer Eigenschaft des Integrals, sondern aus einem andern Grunde zu folgern wäre, und als solchen, glaube ich, deutlich genug die Idee des Kreisprocesses hervorgehoben zu haben, der zweite Turnus des-

- 1) in besonderen Fällen können übrigens die Integrale A, B, C auch den Werth Null annehmen, was dann also nachzuweisen wäre; so ist z. B. bei anziehenden oder abstoßenden Punkten a, b, c , wenn die wirkende Kraft eine Function der Entfernung ist, die von dem angezogenen Punkte geleistete Arbeit für jede geschlossene Curve in der Ebene der a, b, c der Null gleich, mögen nun die Punkte innerhalb derselben liegen oder nicht, denn man erhält

$$A = \int_0^{2\pi} r \cdot q(r) [-\cos q \cdot \sin q + \sin q \cdot \cos q] dq = 0,$$

wo $q(r)$ das Anziehungsgesetz darstellt.

selben
deshalb
den u
freilich
nur au
leitung
eine p
könne:
daß da
Zustan

Um
hen, s
zu ver
Menge
welche
gebrach
Wärm
q einer
gang s
in den
inneren
der M
derer
tet wi
vorgeg
sprech
durch
Masse
schauli
 $q_2 = n$
Beweg
im Tr
dere a
Wärm
nun d
menge
dem K

selben erfolgt in jeder Beziehung genau wie der erste, muß deshalb, meinte ich, an derselben Stelle verzeichnet werden und deshalb ist die Curve geschlossen. Nun bleibt freilich das Bedenken, daß, wenn man den Kreisproceß nur äußerlich als periodische Wärme-Zuleitung und Ableitung ansieht, derselbe doch auch möglicherweise durch eine periodische Linie $EEGH$ (Fig. 24) dargestellt werden könne; die nachfolgenden Untersuchungen werden zeigen, daß dann der Träger des Processes in E_1 nicht denselben Zustand haben kann, wie in E .

Um den Zustand des Trägers mit in Betracht zu ziehen, soll versucht werden, denselben nach Wärmegrößen zu veranschaulichen; es war $q = T \cdot m$ gesetzt, wo m die Menge eines bestimmten vollkommenen Normalgases angiebt, welche durch die Wärmemenge q auf die Temperatur T gebracht werden kann; vielleicht empfiehlt es sich, m als Wärmemasse zu bezeichnen. Wird nun die Wärmemenge q einem Körper K mitgetheilt, so kann man sich den Vorgang so veranschaulichen, als trete wirklich die Masse m in denselben und verrichte hier selbst unter den gegebenen inneren und äußeren Widerständen Arbeit; ein Theil μ der Masse m wird im Bewegungszustande bleiben, ein anderer $\nu = m - \mu$ wird ihn verlieren, indem Arbeit verrichtet wird; ν veranschaulicht uns dann noch eine im Träger vorgegangene Zustandsänderung. So kann man sich entsprechend den Anfangszustand von K vor dem Kreisproceß durch eine Masse M mit dem Bewegungszustand T und eine Masse N ohne Bewegung, welche die innere Arbeit veranschaulicht, bestimmt denken; ein Ableiten der Wärme $q_2 = m_2 \cdot T_2$ bedeutet dann ein Austreten der Masse m_2 im Bewegungszustande T_2 ; von dieser wird ein Theil μ_1 schon im Träger den Bewegungszustand T_2 gehabt haben, der andere aber $\nu_2 = m_2 - \mu_1$ denselben erst beim Ableiten der Wärme durch eine Zustandsänderung erhalten. Werden nun die Wärmemengen q, q_1 etc. zugeleitet, die Wärmemengen q_2, q_3 etc. abgeleitet, so enthält der Träger nach dem Kreisproceß die Massen $M + \mu + \mu_1 + \dots - \mu_2 - \mu_3 - \dots$

im Bewegungszustande T und die Massen $N + \nu + \nu_1 \dots - \nu_2 - \nu_3 - \dots$ ohne Bewegung; sind in dem Kreisprocesse Vorgänge enthalten, bei denen ohne Wärmezuleitung die Temperatur erhöht oder erniedrigt wird, so treten Massen aus der Gruppe der ν in die der μ über oder umgekehrt; es sollen diese mit λ bezeichnet werden. Da nun der Körper K am Schluß des Kreisprocesses in demselben Zustand wie zu Anfang desselben seyn soll, so muß:

$$\Sigma \mu + \Sigma \lambda = 0 \text{ und } \Sigma \nu - \Sigma \lambda = 0$$

also auch

$$\Sigma m = 0$$

seyn.

Bezeichnet man mit Clausius die wirklich vorhandene Wärme durch H , die in der zweiten Gleichung symbolisirten Zustandsänderungen durch die Disgregationsgröße Z , so hat man die drei von Clausius für den Kreisprocess bewiesenen Gleichungen:

$$\int \frac{dH}{T} = 0, \quad \int dZ = 0, \quad \int \frac{dQ}{T} = 0.$$

Bei einem nicht umkehrbaren Vorgange ist ein Theil der positiven Wärme nicht zugeleitet, sondern durch Arbeit hervorgerufen; es muß also, da $m' + \Sigma m = 0$ ist, $\Sigma m = -m'$ seyn.

Uebrigens glaube ich schon angedeutet zu haben, daß es die eigentliche Absicht dieser Notizen über das zweite Wärmegesetz ist: eine Veranschaulichung desselben vorzuschlagen oder zu veranlassen, damit dasselbe endlich eine Aufnahme in die gewöhnlichen Lehrbücher der Physik finde, welche ihm bei seiner großen Bedeutung nothwendigerweise gebührt.

VIII.
flufs

W
Kraft
dann
schrä
beim
troly
Fälle
Meta
Salzl

E
erst
seine
ment
dafs
ange
wurd
(Fig.
einen
Elek
diese
tig w
nach
trom
gewie
mufst

1) A
zo
La
2) F

VIII. *Experimental-Untersuchung über den Einfluß der Wärme auf die elektromotorische Kraft; von Dr. L. Bleekrode ¹⁾.*

§. 1. Einleitung.

Welchen Einfluß die Wärme auf die elektromotorische Kraft ausübe, ist eine Frage, mit deren Beantwortung sich dann und wann einige Physiker beschäftigt haben. Beschränken wir uns auf die elektromotorische Kraft, welche beim Contact von Elektrolyten mit Metallen und von Elektrolyten mit einander entsteht, so sind bis jetzt nur drei Fälle systematisch untersucht worden: 1) wenn Säuren und Metalle, 2) wenn Salzlösungen mit einander und 3) wenn Salzlösungen mit Metallen in Berührung stehen.

Es war Faraday, der i. J. 1840 diesen Gegenstand zuerst einer Untersuchung unterwarf. Unter Verweisung auf seine Original-Abhandlung ²⁾ will ich jedoch seine Experimentir-Methode etwas auseinander setzen, da einzusehen ist, daß dasselbe Princip auch in den beiden anderen Fällen angewandt werden kann. Die zu untersuchende Flüssigkeit wurde in ein an beiden Enden offenes, U-förmiges Rohr (Fig. 1 Taf. VI) gegossen und dann der obere Theil des einen Schenkels erwärmt. In beide Schenkel tauchten die Elektroden, welche aus gleichem Metall bestanden. Wenn diese vollkommen homogen, d. h. in jeder Hinsicht gleichartig waren (worauf viele Sorgfalt verwandt worden), so konnte nach der Eintauchung kein Strom entstehen, weil die elektromotorischen Kräfte an beiden Seiten einander das Gleichgewicht hielten. So wie aber an einer Seite erwärmt wurde, mußte an derselben die chemische Affinität sich verändern,

1) Auszug aus meiner Inaugural-Dissertation: *Proefondervindelyk Onderzoek omtrent den Invloed der Warmte op de elektromotorische Kracht, Leyden 1867.*

2) *Phil. Transact. f.* 1840 (Ann. Bd. 53, S. 316).

und demzufolge das Galvanometer einen Strom anzeigen. Wirklich war dies der Fall, sobald man jeden störenden Einfluß, z. B. Bewegung der Elektroden, ungleiche Eintauchung usw. mit größter Sorgfalt beseitigt hatte. Aus den gemachten Beobachtungen ergab sich das Resultat, daß allemal, wenn ein Metall mit einer Säure im Contact war, die chemisch auf dasselbe einwirken konnte, ein sehr merklicher Strom entstand; daß dagegen, wenn wegen geringer Affinität, eine solche chemische Einwirkung nicht stattfand, der bei Erwärmung beobachtete Strom sehr schwach war, so z. B. bei Gold und Platin mit Säuren. Faraday meint, in diesen Fällen die Ströme als thermo-elektrische zwischen Metall und Flüssigkeit betrachten zu können; bei den anderen Metallen aber, wenn sie in Salpeter, Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure getaucht sind, sieht er ihren Grund in der durch die Wärme geänderten Affinität.

Ueber den Einfluß der Wärme auf den Contact der Flüssigkeiten miteinander ist i. J. 1858 von Wild eine ausführliche Experimental-Untersuchung angestellt. Da dieselbe in Bd. CIII dieser Ann. aufgenommen worden, so will ich hier nur einige Resultate derselben anführen, nämlich, daß, gleich wie die Metalle, so auch die Elektrolyte unter einander elektrische Ströme hervorrufen, daß diese Ströme bei denjenigen Flüssigkeiten, die zur Volta'schen Spannungsreihe gehören, nur der Erfolg einer durch den gegenseitigen Contact der Flüssigkeiten erregten thermo-elektrischen Kraft sind, wogegen bei denen, die nicht zu dieser Reihe gehören, noch andere Kräfte elektromotorisch wirken. Es wurde auch genau untersucht, in wiefern noch andere Umstände als die Wärme hier möglicherweise elektromotorisch wirken könnten, z. B. der Concentrations-Unterschied der Salzlösungen, die gegenseitige Diffusion desselben usw. Es ließ sich demnach mit Grund behaupten, daß wirklich nur die Wärme hier als Elektrizitätsquelle auftrat. Diese Behauptung würde mit voller Gewißheit festgestellt seyn, wenn sie nicht einem Einwurfe ausgesetzt wäre, welcher auf experimentellem Wege nicht widerlegt wird. Wie

bekan
zu en
Art h
Ist es
in be
wird,
elekt
felsau
Dreif
erreg
mom
merk
Gro
sigke
mon
sem
Chlo
er Th
Bate
V
lösun
zwei
eines
wärme
sind
Bd. C
der
moto
Spec
einer
deru
wur
schw
einar
Kup
vano
mitte

bekannt, ist der Peltier'sche Versuch ein Kriterium, um zu entscheiden, ob elektrische Ströme, die auf irgend eine Art hervorgebracht wurden, thermo-elektrischer Natur seyen. Ist es der Fall, muß nämlich, wenn ein galvanischer Strom in bestimmter Richtung durch die Contactstellen geleitet wird, eine Erkaltung eintreten. Indefs, obgleich Wild die elektromotorische Kraft zwischen einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer und verdünnter Schwefelsäure auf das Dreifache der bei Erwärmung von Wismuth und Antimon erregten anschlägt, war doch an einem empfindlichen Thermometer nichts von einer Temperatur Erniedrigung zu bemerken, als der Strom einer Batterie von vier kräftigen Grove'schen Elementen durch die Gränzflächen der Flüssigkeiten geleitet wurde. Es ist auch Du Bois-Reymond nie gelungen, die Peltier'sche Erscheinung in diesem Fall hervorzubringen, z. B. nicht beim Contact einer Chlornatriumlösung mit verdünnter Schwefelsäure, obgleich er Thermometer, die $\frac{1}{50}$ eines Centigrades angeben, und eine Batterie von 30 Grove'schen Elementen benutzte.

Wir kommen nun zu dem Fall, wo Metalle und Salzlösungen in Contact gestellt sind, namentlich zu dem, wo zwei gleichartige Elektroden, z. B. von Kupfer, in die Lösung eines Kupfersalzes tauchen und eine der Contactstellen erwärmt wird. Die ersten Versuche über diesen Gegenstand sind von Lindig unternommen und in diesen Annalen Bd. CXXIII, S. 1 beschrieben. Hauptsächlich wurde dabei der Einfluß bestimmt, welchen die Wärme auf die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette ausübt. Im Speciellen untersuchte er, welchen Antheil die Erwärmung einer jeden der Flüssigkeiten auf sich selbst an der Abänderung der elektromotorischen Kraft der Kette habe. Dazu wurden zwei Gefäße mit gleich concentrirten Lösungen von schwefelsaurem Kupfer durch ein heberförmiges Rohr mit einander verbunden und in beide möglichst gleichartige Kupferelektroden getaucht, die mit einem empfindlichen Galvanometer verknüpft waren. Als hierauf das eine Gefäß mittelst eines Luftbades erhitzt wurde, trat sogleich ein gal-

vanischer Strom auf, welcher mit der Temperatur Erhöhung zunahm und in der Flüssigkeit vom kalten zum warmen Theile ging. Vorher war möglichst dafür gesorgt, daß durch Heterogenität der Metalle kein Strom entstände; man konnte also die Elektrizitäts-Erregung als Folge der Wärmewirkung auf die beim Contact des Metalls mit seinem Salze entstehende elektromotorische Kraft betrachten. Das Nämliche fand Lindig bei Lösungen von schwefelsaurem Zink oder Chlorzink mit Zink-Elektroden.

Andere Salze sind auf diese Weise noch nicht untersucht; es ist daher der Zweck der vorliegenden Untersuchung, diese Lücke auszufüllen. Ich fühle mich dabei verpflichtet, meinen Dank gegen meinen hochgeschätzten Lehrer, Hrn. Prof. Rijke zu Leyden, öffentlich auszusprechen, da er mir mit der größten Bereitwilligkeit gestattete, diese Untersuchung im physikalischen Laboratorium daselbst unter seiner Leitung anzustellen.

§. 2. Beschreibung der Versuche sammt ihren Resultaten.

Das von mir angewandte Verfahren ist dasselbe, welches Lindig benutzte. Die Anordnung der Apparate wird Fig. 2 Taf. VI erläutern. *A* und *B* sind zwei kleine Bechergläser, von denen das eine sich in dem Luftbade *O* und das andere daneben befindet. In beide tauchen empfindliche Thermometer; die Elektroden sind von dem Metall, dessen Salz untersucht wird, und von dem eine gleich concentrirte Lösung sich in beiden Gefäßen befindet. Letztere sind durch ein rechtwinklig gebogenes, heberförmiges Rohr verbunden. Durch Aufsaugen werden dann die Flüssigkeiten *A* und *B* in Contact gesetzt. Zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft befolgte ich die Fechner'sche Methode, welche gerade in diesem Fall, wo man die eintretenden Abänderungen ziemlich schnell hintereinander messen muß, ihrer Einfachheit wegen viele Vortheile gewährt. Die Elektroden waren mit einem von Rühmkorff vortrefflich angefertigten Spiegelgalvanometer verbunden und die Ablenkungen wurden mittelst Fernrohr und einer in Millimeter getheilten

Skale
Instrum
Nadel
der di
reducir
noch e
lichkeit
nität d
eine se

Die
fache
k die
kung

und w

wo D
net, un
Fen

Nu
geschal
Wider
ren ve
Gesetz

Es
Scalen
Bezieh
hier en
sich fo
sung d

Skale abgelesen. Ausserdem wurde die Empfindlichkeit des Instruments noch dadurch erhöht, dafs in der Nähe der Nadel und ihr gegenüber ein Stahlmagnet M aufgestellt war, der die Wirkung des Erdmagnetismus auf ein Minimum reducirte und somit die Nadel, wenn sie abgelenkt worden, noch eben zur Ruhe kommen liefs. Jetzt war die Empfindlichkeit wirklich überraschend grofs; die geringste Heterogenität der Elektroden rief, bei gleicher Temperatur, schon eine sehr merkliche Ablenkung hervor.

Die elektromotorische Kraft wurde durch eine sehr einfache Formel bestimmt. Sey φ der Ablenkungswinkel und k die Constante des Galvanometers, so darf (da die Ablenkung nur selten gröfser als 3° war) gesetzt werden:

$$J = k \varphi$$

und wenn m die abgelesenen Scalentheile sind

$$\tan 2\varphi = \frac{m}{D}$$

wo D die Entfernung des Spiegels von der Scale bezeichnet, und wie m in Millimetern ausgedrückt ist.

Ferner:

$$\varphi = \frac{m}{2D} \left\{ 1 - \frac{1}{3} \frac{m^2}{D^2} + \frac{1}{5} \frac{m^4}{D^4} - \dots \right\}$$

$$\varphi = \frac{m}{2D} \quad J = \frac{km}{2D}.$$

Nun wurde ein grofser Widerstand in die Leitung eingeschaltet, so dafs gegen ihn die Veränderungen des inneren Widerstandes der Kette bei den verschiedenen Temperaturen vernachlässigt werden durfte. Mittelt des Ohm'schen Gesetzes hat man dann

$$\frac{E}{E'} = \frac{J}{J'} = \frac{m}{m'}.$$

Es ist also die elektromotorische Kraft den abgelesenen Scalentheilen direct proportional und gerade diese einfache Beziehung macht die angewandte Fechner'sche Methode hier empfehlenswerth. Man hat nämlich, da die Temperatur sich fortwährend ändert, nur wenig Zeit zur genauen Messung der zugehörigen elektromotorischen Kraft und deshalb

eben ist es sehr vorthailhaft, dafs man durch Ablesung der Scalentheile sogleich die relative Abänderung der Kraft (um die es sich doch hauptsächlich handelt) kennen lernt. Der eingeschaltete Widerstand bestand, aufser denjenigen der drei vereinigten Drahtsysteme des Galvanometers, aus dem von 1217 Windungen des feinen Kupferdrahts eines Inductatoriums *J* in Fig. 2 Taf. VI. Der Widerstand in der Kette rührte her von der Flüssigkeit in dem rechtwinklig gebogenen Heber; er änderte sich zwar mit der Temperatur, allein da diese durch den Uebergang der Wärme aus dem erwärmten Gefäfs während des ganzen Versuchs höchstens ein oder zwei Grad stieg, so können die Veränderungen des inneren Widerstands durch Temperaturveränderung als sehr gering gegen den viel gröfseren äufseren Widerstand betrachtet werden.

Der elektrische Strom lief erstens durch das Inductorium *J*, dann durch einen Commutator (zugleich Stromunterbrecher), mittelst dessen man bei jeder Messung eine Ablenkung auf beiden Seiten des Nullpunkts erhalten und einige Beobachtungsfehler eliminiren konnte, und endlich durch einen empfindlichen Multiplicator *G*. Dieser Multiplicator, der durch den Draht *ab* ein- und ausgeschaltet werden konnte, diente hauptsächlich dazu, gewisse bei den Messungen auftretende Umstände, z. B. Umkehr der Stromesrichtung, plötzliches Verschwinden des Stroms usw. zu controliren, damit man gewifs seyn konnte, dafs diese nicht etwa von zufälligen Störungen des Spiegels herrührten.

Ferner verfolgte der Strom seinen Weg durch dieses Instrument und kehrte alsdann zum zweiten Becherglase zurück.

Bei der Beobachtung verfuhr ich im Allgemeinen also. Zuerst überzeugte ich mich, dafs bei gleicher Temperatur keine Ablenkung am Galvanometer erfolgte; dazu mußten die Elektroden vollkommen homogen seyn. Alsdann wurde das Luftbad des einen Gefäßes bis zu einer Temperaturdifferenz von etwa 5 Grad erhitzt. Der Strom wurde geschlossen, und, nachdem die Nadel zur Ruhe gelangt war,

beobachtete man beide Thermometer. Hiedurch wurde also die Temperaturveränderung während der Bewegung der Nadel selbst mit in Betracht genommen. Kehrete nun die Nadel nach Unterbrechung des Stroms nicht zum Nullpunkt der Skale zurück, so wurde, falls sie nur 2 bis 3 Mllm. davon entfernt blieb, eine Correction angebracht; sonst wurde die Beobachtung wiederholt.

Die höchste Temperatur, welche bei den Versuchen angewandt wurde, war 75 bis 78° C.; sie wurde nach zwei oder drei Stunden erreicht. Eine höhere Erwärmung verursachte eine zu starke Verdampfung. Die Beobachtungen wurden in Intervallen von 5 Grad gemacht, damit die Nadel völlig zur Ruhe gekommen war, bevor eine neue Messung angestellt wurde.

Was nun die untersuchten Salzlösungen betrifft, so muß ich noch folgendes bemerken. Ich hatte mir vorgenommen, den Einfluss der Wärme auf die elektromotorische Kraft unter möglichst wenig complicirten Umständen zu untersuchen, damit ich die Erscheinungen desto genauer beurtheilen könnte. Ich habe mich also nur mit denjenigen Salzlösungen beschäftigt, deren Metall als Elektroden dienen konnte, ohne davon bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen zu werden; z. B. mit Kupfersalzen und Kupfer-Elektroden, Zinksalzen und Zink-Elektroden usw. Dagegen habe ich nicht experimentirt mit Eisensalzen und Eisen, mit Magnesiumsalzen und Magnesium, mit den meisten Quecksilbersalzen und Quecksilber usw., da bekanntlich in allen diesen Fällen eine chemische Einwirkung zwischen der Salzlösung und dem Metall stattfindet.

Außerdem war es von großer Wichtigkeit, daß kein von fremden Ursachen herrührender Strom schon vorhanden war, da es zu erwarten stand, daß die Wärme nur schwache Ströme erregen würde und die Nadel gerade in der Nähe ihres Nullpunkts am empfindlichsten ist. Ich habe auch darum mit keiner Salzlösung gearbeitet, bei der nicht vollkommene Homogenität der Elektroden erreicht war, was bisweilen viele Sorgfalt erforderte. Konnte ich dieses durch

Reinigung der Metalle nicht erreichen, so liefs ich den Heterogenitätsstrom so lange durchgehen, bis er von selber verschwunden war. Ich brauche auch kaum zu bemerken, dafs die Elektroden bis zu einer bestimmten Höhe mit Kautschuck überzogen waren, damit das Steigen der Flüssigkeit beim Erwärmen keinen störenden Einflufs auszuüben vermochte.

In den nachfolgenden Tabellen sind bisweilen zwei Beobachtungsreihen über eine selbe Lösung mitgetheilt, um die Uebereinstimmung sichtlich zu machen, die bei diesen Versuchen erreicht wurde. In den zwei ersten Spalten, mit T_k (kalt) und T_w (warm) bezeichnet, sind die Temperaturen der beiden Lösungen angegeben; dann folgt unter ΔT die Temperaturdifferenz und unter ΔE die zugehörige elektromotorische Kraft. Unter $\frac{\Delta E}{\Delta T}$ findet man das Verhältnifs der elektromotorischen Kraft zur Temperaturdifferenz. Ferner ist mit dem Zeichen $K \leftrightarrow W$ oder $W \leftrightarrow K$ die Richtung des Stroms in dem Elemente angedeutet; das erstere gilt für den Fall, dafs er von kaltem zum warmen Gefäfse ging, das zweite für den umgekehrten Fall.

Endlich sind jeder Versuchsreihe einige Bemerkungen hinzugefügt, welche sich beim Experimentiren einstellten. Auch habe ich die Beobachtungen in Fig. 4 Taf. VI graphisch dargestellt. Die Zeichnung ist an sich klar. Die Abscissen deuten die Temperaturen an, die Ordinaten die dazu gehörigen elektromotorischen Kräfte; das Verhältnifs zwischen Stromstärke und Temperaturdifferenz ist also sehr anschaulich.

Kupfersalze [mit Kupferelektroden].

Schwefelsaures Kupfer ¹⁾							Schwefelsaures Kupfer						
T_1	T_2	AT	AE	$\frac{AE}{AT}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen	T_1	T_2	AT	AE	$\frac{AE}{AT}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
1,2	11,2	10,0	17	1,70	$K \leftrightarrow W$	Bei gleicher Temperatur der Lösungen am Ende des Versuches waren die Elektroden nicht mehr homogen; es war jetzt ein Strom vorhanden, der eine Ablenkung von 3 mm zeigte und in Richtung dem früheren entgegengesetzt war, vom warmen zum kalten Gefäß ging.	5,7	25,8	20,1	37	1,84	$K \leftrightarrow W$	Dieser Versuch ist wiederholt, indem die eine Lösung zu 65° erhitzt wurde und alldann langsam abkühlte.
1,5	16,3	14,8	27	1,82	"		5,7	30,4	24,7	46	1,86	"	
1,7	21,8	20,1	38	1,89	"		5,7	35,4	29,7	35	1,85	"	
1,7	26,8	25,1	44	1,75	"		5,7	40,5	34,8	67	1,98	"	Nachdem beide Lösungen gleiche Temperatur angenommen hatten, war auch hier ein Strom durch Heterogenität der Elektroden vorhanden mit einer Ablenkung von 6 mm in entgegengesetzter Richtung des früheren, also vom warmen zum kalten Gefäß.
1,7	32,2	30,5	55	1,80	"		6,0	45,4	39,4	75	1,90	"	
1,7	37,4	35,7	65	1,82	"		6,0	50,8	44,8	87	1,94	"	
2,1	42,1	40,0	71	1,78	"		6,0	55,8	49,8	95	1,91	"	
2,1	47,1	45,0	82	1,82	"		6,0	61,0	55,0	104	1,89	"	
2,7	52,0	49,3	90	1,83	"		6,0	65,8	59,8	112	1,87	"	
2,7	57,5	54,8	97	1,78	"		6,0	70,8	64,8	122	1,88	"	
3,0	62,4	59,4	108	1,82	"								
3,2	66,4	63,2	118	1,87	"								

1) Die hier angewandten Kupferdrähte waren besonders rein, sie bestanden aus Kupfer, welches Prof. Tyndall für galvanometrische Versuche hatte anfertigen lassen, und für dessen Gebrauch ich Prof. Rijke verpflichtet bin.

1) Die hier angewandten Kupferdrähte waren besonders rein, sie bestanden aus Kupfer, welches Prof. Tyndall für galvanometrische Versuche hatte anfertigen lassen, und für dessen Gebrauch ich Prof. Rijke verpflichtet bin.

Essigsaures Kupfer						Essigsaures Kupfer							
T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen	T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
14,4	19,5	5,1	3	0,59	$K \leftrightarrow W$	Der Strom, durch Heterogenität der Elektroden am Ende des Versuches erzeugt, gab eine Ablenkung von 8mm in der nämlichen Richtung als durch Erwärmung.	12,2	18,1	5,9	3	0,51	$K \leftrightarrow W$	
14,4	24,6	10,2	9	0,88	"		12,2	23,9	11,7	10	0,86	"	
14,5	29,6	15,1	15	0,99	"		12,2	27,8	15,6	15	0,96	"	
14,5	35,0	20,5	20,5	1,00	"		12,3	33,6	21,3	20,5	0,96	"	
14,5	41,3	26,8	28	1,04	"		12,3	37,6	25,3	24	0,95	"	
14,5	45,0	30,5	35	1,15	"		12,3	43,6	31,3	35	1,12	"	
14,5	50,6	36,1	41	1,14	"		12,4	47,8	35,4	40	1,13	"	
14,5	55,0	40,5	48	1,19	"		12,5	52,7	40,2	47	1,17	"	
14,6	60,6	46,0	55	1,20	"		12,5	58,8	46,3	53	1,14	"	
14,6	64,6	50,0	58	1,16	"		12,7	64,4	51,7	58	1,12	"	
14,7	70,4	55,7	63,5	1,14	"	12,8	67,7	54,8	60	1,10	"		
						13,1	72,6	59,5	65	1,09	"		

Salpetersaures Kupfer

Cyankupfer-Cyankalium

T_1	T_2	AT	AE	$\frac{AE}{AT}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen	T_1	T_2	AT	AE	$\frac{AE}{AT}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
12,5	27,1	14,6	91	6,23	$K \leftrightarrow W$	Der Heterogenitätsstrom war hier entgegen gesetzt dem früheren, durch Erwärmung erzeugt, und gab eine Ablenkung von 8mm.	18,4	24,9	6,5	17	2,62	$K \leftrightarrow W$	Der Heterogenitätsstrom brachte am Ende des Versuches einen Strom hervor, welcher eine Ablenkung von 400mm zeigte in umgekehrter Richtung wie der durch Erwärmung erzeugte.
12,6	31,0	18,4	112	6,09	"		18,3	30,4	12,1	23	1,90	"	
12,6	37,0	24,4	146	5,98	"		18,2	34,9	16,7	5	0,30	"	
12,6	42,5	29,9	182	6,09	"		18,2	39,4	21,2	4	0,19	"	
12,7	47,5	34,8	209	6,01	"	Der Versuch wurde hier mit abnehmenden Temperaturen angestellt;	18,2	45,9	27,7	57	2,08	"	
12,7	52,8	39,1	246	6,23	"	die Lösung wurde nämlich zuvor bis 74° erhitzt und alsdann langsam abgekühlt.	18,3	50,9	32,6	86	2,64	"	
12,5	57,9	45,4	283	6,23	"		18,5	55,7	37,2	120	3,23	"	
12,2	62,0	49,8	316	6,35	"		18,5	59,9	41,4	159	3,84	"	
12,0	67,3	55,3	342	6,18	"		18,7	64,9	46,2	195	4,22	"	
11,9	73,5	61,6	412	6,69	"		18,7	69,4	50,7	245	4,83	"	

Zinksalze [mit amalgamirten Zinkelektroden].

Schwefelsaures Zink						Schwefelsaures Zink							
T_1	T_2	AT	$\frac{AE}{AT}$	$\frac{AE}{AT}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen	T_1	T_2	AT	$\frac{AE}{AT}$	$\frac{AE}{AT}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
8,8	14,5	5,7	2	0,35	$K \leftrightarrow W$	Das Zink war nicht besonders rein und nicht amalgamirt. Der Strom gab durch Heterogenität der Elektroden am Ende des Versuches eine Ablenkung von 4_{mm} in derselben Richtung als der durch Erwärmung erregte Strom.	9,5	15,2	5,7	2	0,35	$K \leftrightarrow W$	Die Lösung war dieselbe des vorigen Versuches.
8,9	19,3	10,4	3	0,29	\gg		9,7	20,4	10,7	4	0,37	\gg	Die Elektroden waren hier amalgamirt.
9,0	24,4	15,4	4	0,26	\gg		9,7	25,2	15,5	6	0,39	\gg	
9,1	29,4	20,3	6,5	0,32	\gg		9,8	30,2	20,4	8	0,39	\gg	
9,2	34,5	25,3	8	0,32	\gg		9,9	35,0	25,1	10	0,40	\gg	Es war hier am Ende des Versuchs keine Heterogenität der Elektroden.
9,2	39,6	30,4	9	0,30	\gg		10,0	40,0	30,0	12	0,40	\gg	
9,6	45,0	35,4	10,5	0,30	\gg		10,2	45,3	35,1	14	0,40	\gg	
9,7	50,3	40,6	13	0,32	\gg		10,4	50,6	40,2	16,5	0,41	\gg	
9,7	55,0	45,3	16	0,35	\gg		10,6	56,0	45,4	18,5	0,41	\gg	
9,9	61,2	51,3	19,5	0,38	\gg		10,6	61,1	50,5	21	0,42	\gg	
10,2	65,5	55,3	21	0,38	\gg		10,6	67,0	56,4	24	0,43	\gg	
10,7	71,0	60,3	24	0,40	\gg		10,7	71,0	60,3	26	0,43	\gg	
11,0	75,5	64,5	27	0,42	\gg		10,7	75,7	65,0	28,5	0,44	\gg	
							11,5	80,0	68,5	30	0,44	\gg	

Schwefelsaures Zink

Salpetersaures Zink

Schwefelsaures Zink					Salpetersaures Zink					Bemerkungen	
T_1	T_2	AT	$\frac{\Delta E}{AT}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen	T_1	T_2	AT	$\frac{\Delta E}{AT}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
6,4	12,0	5,6	3,75	$K \leftrightarrow W$	Die Elektroden waren hier von sehr reinem Zink und amalgamirt. Es war am Ende des Versuchs keine Heterogenität merkbar.	11,5	17,2	5,7	29	$K \leftrightarrow W$	Die Elektroden waren amalgamirt.
6,5	17,4	10,9	4,13	"		11,4	23,1	11,7	63	"	
6,6	21,8	15,2	4,08	"		11,4	27,6	16,2	90	"	Die Heterogenität der Elektroden verschwand am Ende des Versuches bei gleicher Temperatur der Lösungen
6,6	26,9	20,3	3,99	"		11,5	31,3	19,8	124	"	
6,7	31,7	25,0	4,13	"		11,5	37,4	26,9	170	"	einen Strom von 26mm in entgegengesetzter Richtung von dem durch Erwärmung entstandenen.
6,7	36,9	30,2	3,97	"		11,5	42,6	31,1	210	"	
6,7	42,7	36,0	4,25	"		11,6	46,8	35,2	252	"	
6,7	46,9	40,2	4,38	"		11,7	51,9	40,2	310	"	
6,7	52,5	45,8	4,40	"		11,8	57,1	45,3	371	"	
6,9	57,9	51,0	4,51	"		11,9	62,4	50,5	421	"	
7,1	63,8	56,7	4,76	"		11,9	67,6	55,7	490	"	
7,6	67,2	59,6	4,93	"							

Essigsaures Zink						Essigsaures Zink							
T_1	T_2	AT	ΔE	$\frac{\Delta E}{AT}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen	T_1	T_2	AT	ΔE	$\frac{\Delta E}{AT}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
19,5	25,2	5,7	5	0,88	$K \leftrightarrow W$		14,8	20,6	5,8	6	1,03	$K \leftrightarrow W$	
19,3	29,3	10,0	10,5	1,05	\rightarrow		14,8	26,3	11,5	10,5	0,91	\rightarrow	
19,3	35,1	15,8	17	1,08	\rightarrow		14,8	30,4	15,6	16	1,02	\rightarrow	
19,3	40,7	21,4	24	1,12	\rightarrow		14,8	35,9	21,1	22	1,04	\rightarrow	
19,3	46,4	27,1	31	1,14	\rightarrow		14,8	42,4	27,6	28	1,01	\rightarrow	
19,4	50,1	30,7	37	1,21	\rightarrow		14,9	45,6	30,7	33	1,07	\rightarrow	
19,5	55,6	36,1	43	1,19	\rightarrow		15,0	50,6	35,6	41	1,15	\rightarrow	
19,5	60,0	40,5	50	1,23	\rightarrow		15,1	55,3	40,2	46	1,14	\rightarrow	
19,5	65,8	46,3	56	1,20	\rightarrow		15,2	63,0	47,8	56	1,17	\rightarrow	
19,6	70,1	50,5	64,5	1,28	\rightarrow		15,3	66,9	51,6	64	1,24	\rightarrow	
19,8	74,4	54,6	70	1,28	\rightarrow		15,5	71,6	56,1	69	1,23	\rightarrow	

Chlorzink						Cyanzink - Cyankalium							
T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen	T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
7,3	11,4	4,1	17	4,15	$K \leftrightarrow W$	Die Elektroden waren hier amalgamirt.	10,2	17,5	7,3	2,5	0,34	$K \leftrightarrow W$	Es war sehr schwer die amalgamirten Zinkelektroden hier homogen zu erhalten.
7,3	18,8	11,5	48	4,17	"		10,1	21,7	11,6	5	0,43	"	
7,0	23,4	16,4	60	3,68	"	Am Ende des Versuches war keine Heterogenität der Elektroden bemerkbar.	10,0	25,4	15,4	1	0,06	"	
6,8	27,9	21,1	85	4,03	"		10,0	30,4	20,4	2	0,09	$W \leftrightarrow K$	Der Heterogenitätsstrom gab nach Beendigung des Versuches, bei gleicher Temperatur der Lösungen, eine Ablenkung von 20mm in Richtung von der warmen nach der kalten Lösung.
6,7	32,9	26,2	101	3,86	"		10,0	35,7	25,7	6	0,23	"	
6,7	37,6	30,9	130	4,21	"		10,0	42,4	32,4	13	0,40	"	
6,7	42,8	36,1	150	4,16	"		10,0	47,4	37,4	17	0,45	"	
6,7	48,8	42,7	176	4,18	"		10,1	51,4	41,3	24	0,58	"	
6,7	53,9	47,2	192	4,07	"		10,2	55,9	45,7	54	1,18	"	
6,7	57,8	51,1	205	4,07	"		10,3	63,9	55,6	102	2,02	"	
6,7	62,3	55,6	225	4,05	"		10,5	69,3	58,8	200	3,40	"	
6,9	68,4	61,5	255	4,15	"								

Kadmiumsälze [mit Kadmium-Elektroden].

Schwefelsaures Kadmium						Schwefelsaures Kadmium					
T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen	T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$
17,1	24,4	7,3	10,5	1,44	$K \leftrightarrow W$	Das Kadmium war hiernicht amalgamirt.	17,4	23,8	6,4	11	1,72
17,2	28,8	11,6	18	1,55	"		17,3	27,9	10,6	22	2,08
17,2	35,0	17,8	30,5	1,71	"		17,3	34,4	17,1	42	2,46
17,3	38,6	21,3	41	1,93	"		17,3	39,2	21,9	61	2,79
17,3	45,6	28,3	53	1,87	"		17,3	45,1	27,8	80	2,88
17,5	48,4	30,9	66	2,14	"		17,3	49,1	31,8	90	2,83
17,5	53,5	36,1	89	2,46	"		17,5	54,4	36,9	100	2,71
17,7	59,1	41,4	105	2,54	"		17,6	60,4	42,8	125	2,92
17,8	64,6	46,5	120	2,57	"		17,7	63,9	46,2	137	2,97
17,9	69,1	51,2	140	2,73	"		18,1	69,4	51,3	151	2,94
							Das Kadmium war bei diesem Versuch amalgamirt.				
							Es hatte sich etwas metallisches Kadmium auf die warme Elektrode abgesetzt.				
							Durch Heterogenität nach Beendigung des Versuches und bei gleicher Temperatur der Elektroden zeigte ein Strom in entgegengesetzter Richtung des vorigen mit einer Ablenkung von 18 mm.				

Chlorkadmium						Chlorkadmium							
T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen	T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
17,2	23,4	6,2	7	1,13	$K \leftrightarrow W$	Die Elektroden waren nichtamalgamirt.	18,0	24,4	6,4	10	1,56	$K \leftrightarrow W$	Bei diesem Versuche waren die Elektroden amalgamirt.
17,1	27,1	10,0	13	1,30	"		18,0	28,6	10,6	15	1,42	"	
17,1	33,6	16,5	23,5	1,42	"	Die warme Elektrode war am Ende des Versuches mit einem grauen Niederschlage bedeckt,	18,1	33,6	15,5	20,5	1,32	"	
17,1	38,6	21,5	30	1,40	"		18,2	40,9	22,7	34	1,50	"	
17,2	42,6	25,4	33,5	1,32	"		18,2	44,6	26,4	40	1,52	"	
17,3	49,1	31,8	44,5	1,40	"		18,3	49,6	31,3	49	1,57	"	
17,4	53,8	36,4	53,5	1,47	"		18,3	55,6	37,3	58	1,56	"	
17,4	57,0	40,2	63	1,57	"		18,3	59,9	41,6	70	1,68	"	
17,5	62,5	45,0	75	1,67	"		18,3	67,6	49,3	77	1,57	"	
17,6	67,6	50,0	89	1,78	"		18,3	69,4	51,1	86	1,68	"	

Bromkadmium						Bromkadmium							
T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen	T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
15,5	21,1	5,6	7	1,25	$K \leftrightarrow W$	Die Elektroden waren hier nicht amalgamiert.	16,3	21,9	5,6	11	1,96	$K \leftrightarrow W$	Die Elektroden waren jetzt amalgamiert.
15,8	26,8	11,0	16	1,46	"		16,3	27,6	11,3	20	1,77	"	
15,9	31,8	15,9	21	1,32	"	Am Ende des Versuches war kaum eine Heterogenität merkbar.	16,4	33,6	17,2	31,5	1,79	"	Der Strom hatte durch Heterogenität am Ende des Versuches bei gleicher Temperatur der Lösungen eine entgegengesetzte Richtung als der vorige und gab eine Ablenkung von 4 bis 5 mm.
15,9	39,1	23,2	37	1,59	"		16,4	39,3	22,9	48	2,10	"	
16,0	41,3	25,3	48	1,90	"		16,5	41,8	25,3	58	2,29	"	
16,0	44,6	28,6	62	2,17	"		16,6	48,6	32,0	75	2,34	"	
16,1	54,1	38,0	79	2,08	"		16,7	52,1	35,4	85	2,40	"	
16,2	58,8	42,6	89	2,09	"		16,8	58,6	41,8	105,5	2,52	"	
16,3	62,0	45,7	96	2,10	"		16,9	62,6	45,7	120	2,63	"	
16,3	67,1	50,8	118	2,32	"		17,1	67,6	50,5	135	2,67	"	
16,4	71,6	55,2	133	2,41	"		17,6	72,8	55,2	144	2,61	"	

Salpetersaures Kadmium

T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
20,1	27,4	7,3	15	2,05	$K \leftrightarrow W$	Die Elektroden waren hier amalgamirt. Es war nicht möglich ohne dieses dieselbe homogen zu erlangen.
20,5	31,9	11,4	28	2,46	"	
20,5	36,9	16,4	44	2,68	"	
20,5	42,9	22,4	66	2,95	"	Der Strom gab durch Heterogenität der Elektroden eine Ablenkung von 25 ^{mm} in entgegengesetzter Richtung des vorigen.
20,7	46,9	26,2	83	3,17	"	
29,8	52,9	32,1	113	3,52	"	
21,0	57,4	36,4	123	3,38	"	
21,0	62,4	41,4	130	3,14	"	
21,0	67,2	46,2	111	2,40	"	
21,0	73,9	52,9	133	2,51	"	

Bleisalze [mit Blei-Elektroden].

Essigsäures Blei

T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
4,9	34,9	30,0	Spuren	—		Es waren nur Spuren von Heterogenität am Ende des Versuches merkbar.
5,5	40,3	34,8	1,5	0,043	$K \leftrightarrow W$	
5,6	45,8	40,2	3	0,075	"	
5,7	50,9	45,2	5,5	0,122	"	
5,8	56,3	50,5	7	0,139	"	
5,9	60,9	55,0	6	0,109	"	
6,3	66,2	59,9	5	0,083	"	
6,5	71,6	65,1	4	0,061	"	
6,7	73,1	66,4	3,5	0,053	"	

Silbersalze [mit Silber-Elektroden].

Essigsaures Silber						Essigsaures Silber							
T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen	T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
16,3	21,4	4,9	1	0,20	$W \leftrightarrow K$	Die Silber-Elektroden waren bei diesen Versuchen aus besonders reinem Silber genommen.	17,8	24,6	6,8	1,5	0,22	$W \leftrightarrow K$	Bei diesen beiden Versuchen waren die Lösungen gegen die Einwirkung des Lichtes geschützt, indem sie mit schwarzem Papier bedeckt waren.
16,5	25,7	9,2	2	0,22	"		17,3	27,1	9,8	2,5	0,26	"	
16,5	32,0	15,5	3,5	0,23	"		17,2	32,1	14,9	3,5	0,23	"	
16,7	37,2	20,5	4,5	0,22	"	Der Strom gab durch Heterogenität hier eine Ablenkung von 1 mm in derselben Richtung wie der durch Erwärmung hervorbrachte Strom.	16,9	36,7	19,8	5	0,25	"	
16,8	41,9	25,1	5,5	0,22	"		16,7	44,3	27,6	7	0,25	"	
16,9	46,6	29,7	7	0,24	"		16,5	46,6	30,1	8	0,27	"	
17,3	53,0	35,7	8	0,22	"		16,5	53,1	36,6	9	0,25	"	
17,3	59,8	42,5	9,5	0,22	"		16,5	58,1	41,6	10	0,24	"	
17,5	62,1	44,6	10,5	0,24	"		16,5	61,8	45,3	11	0,24	"	
17,5	68,3	50,8	13	0,26	"		16,4	66,6	50,2	12	0,24	"	
					"		16,5	70,2	53,7	14	0,26	"	

Cyansilber-Cyantalium

T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen	T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
10,6	15,5	4,9	1	0,29	$W \leftrightarrow K$	Der Strom gab durch Heterogenität der Elektroden nach Beobachtung des Versuches und bei gleicher Temperatur der Lösungen eine Ablenkung von $\frac{3}{100}$ in derselben Richtung wie der Strom durch Erwärmung.	17,5	22,6	5,1	1	0,20	$K \leftrightarrow W$	Die Heterogenität der Elektroden gab, wie gewöhnlich untersucht, eine Ablenkung von $\frac{3}{100}$ in der Richtung von der kalten nach der erwärmten Lösung.
10,6	20,9	10,3	2	0,19	"		17,6	28,6	11,0	3	0,27	"	
10,6	25,9	15,3	4	0,26	"		17,6	34,6	17,0	17	0,41	"	
10,6	31,4	20,8	6	0,29	"		17,6	39,6	22,0	12	0,55	"	
10,6	36,9	26,3	8	0,31	"		17,6	43,6	26,0	15,5	0,60	"	
10,7	41,0	30,3	10,5	0,35	"		17,6	48,6	31,0	21,5	0,69	"	
10,7	46,3	35,6	12,5	0,35	"		17,7	55,3	37,6	15	0,40	"	
10,9	50,8	39,9	14	0,35	"		17,7	58,6	40,9	19	0,46	"	
10,9	56,8	45,9	17	0,37	"		17,7	63,6	45,9	12,5	0,27	"	
11,4	67,0	55,6	20,5	0,37	"		17,7	67,6	49,9	0	—	"	
11,7	71,1	59,4	28	0,47	"		17,7	71,1	53,4	1	0,19	$W \leftrightarrow K$	
							18,1	74,6	56,5	2	0,35	"	

Salpetersaures Silber

T_1

10,7

10,7

10,7

10,7

10,7

10,8

10,8

11,0

11,2

11,4

12,0

Er

ringe

sunge

perate

gescha

fser,

zur e

von 5

D

könnt

Mögli

Beche

(Fig.

Pogg

Salpetersaures Silber in Cyankalium gelöst

T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
10,7	20,5	9,8	16	1,63	$K \leftrightarrow W$	Der Heterogenitätsstrom entstand während der
10,7	26,3	15,6	26	1,67	"	Erwärmung, ging, nach-
10,7	32,0	21,3	32	1,50	"	dem beide Lösungen zu
10,7	36,9	26,2	42	1,60	"	gleichen Temperaturen
10,7	41,3	30,6	46	1,50	"	gekommen waren, von
10,8	45,6	34,8	54	1,55	"	der kalten zu der früher
10,8	50,3	39,5	62	1,57	"	erwärmten und gab eine
11,0	56,4	45,4	73	1,61	"	Ablenkung von 10 ^{mm} .
11,2	61,0	49,8	86	1,73	"	
11,4	67,0	55,6	100	1,76	"	
12,0	71,1	59,1	111	1,79	"	

Schwefelsaures Silber.

Eine möglichst concentrirte Lösung gab jedoch zu geringe Ablenkungen am Galvanometer, um noch hiermit Messungen der elektromotorischen Kraft bei verschiedenen Temperaturen anstellen zu können. Durch Entfernung des eingeschalteten Widerstandes wurde zwar die Ablenkung größer, und so zeigte sich dann ein Strom der von der kalten zur erwärmten Lösung lief. Bei einer Temperaturdifferenz von 50° war die Ablenkung der Nadel nur 4 bis 5^{mm}.

Quecksilbersalze.

Damit das Quecksilber als Elektrode angewandt werden könnte, wurde die folgende Vorrichtung zusammengestellt. Möglichst reines Quecksilber wurde auf den Boden der Bechergläser gebracht bis zu einer Höhe von 4 bis 5^{mm} (Fig. 3 Taf. VI); eine Glasröhre, etwas höher als das Ge-

Poggendorff's Annal. Bd. CXXXVIII.

fäls, wurde senkrecht darauf eingetaucht und durch ein Querstäbchen festgehalten. Die Flüssigkeit wurde jetzt auf das Quecksilber gegossen und ein Platindrabt in das Rohr gestellt, bis zur Berührung mit dem Quecksilber. Also waren die Quecksilbersalze nur mit ihrem Metalle in Contact gesetzt.

Indessen waren die erhaltenen Resultate wenig befriedigend. Die meisten Salze wirken ein auf das metallische Quecksilber und Homogenität ist alsdann nicht zu erreichen, viele sind auch nicht zu lösen ohne Zersetzung. Ich habe nur mit dem Cyan-Quecksilber und dem Cyan-Quecksilber-Cyankalium wesentliche Versuche machen können.

Cyanquecksilber.

Eine möglichst concentrirte Lösung gestattete keine vollständige Reihe von Beobachtungen. Nach Ausschluss des eingeschalteten Widerstandes wurde bei 45° Temperaturdifferenz eine Ablenkung von nur 2^{mm} erhalten, welche einen Strom anzeigte, der von der kalten zu der warmen Lösung ging.

Cyanquecksilber-Cyankalium

T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
18,7	23,4	4,7	3,5	0,74	K \leftrightarrow W	Es war hier, nachdem der Versuch beendet war, bei gleicher Temperatur der Lösungen ein Strom durch Heterogenität merkbar, der eine Ablenkung von 4 ^{mm} gab in entgegengesetzter Richtung des durch Erwärmung hervorgebrachten Stroms.
18,3	29,6	11,3	8	0,71	"	
18,2	34,1	15,9	10,5	0,66	"	
18,1	39,1	21,0	13	0,62	"	
18,1	44,4	26,3	16	0,61	"	
18,1	49,6	31,5	21	0,67	"	
18,1	53,1	35,0	24,5	0,70	"	
18,1	59,6	41,5	29	0,70	"	
18,0	64,1	46,1	31	0,67	"	
18,1	69,1	51,8	35	0,66	"	
18,1	72,6	54,5	38	0,70	"	

Platinsalze.

Ich habe nur das Chlorplatin untersucht mit Platinelektroden, welche zuvor mit Salmiak in einem Platintiegel geglüht waren, damit bei dem Versuche keine fremdartige Substanz darauf vorhanden seyn konnte. Die Elektroden waren auch, nachdem sie gleichzeitig eingetaucht waren, sofort homogen.

Chlorplatin

T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
18,1	29,1	11,0	3	0,27	$K \leftrightarrow W$	Es war keine Heterogenität am Ende des Versuches merkbar.
18,1	33,6	15,5	5	0,32	"	
18,3	38,9	20,6	7,5	0,36	"	
18,4	44,6	26,2	9,5	0,36	"	
18,5	50,4	31,9	11	0,34	"	
18,5	55,6	37,1	14	0,38	"	
18,9	59,5	40,6	16	0,39	"	
19,0	64,6	45,6	18,5	0,41	"	
19,4	70,0	50,6	23	0,45	"	

Die Unregelmäßigkeit der letzten Beobachtung muß wahrscheinlich der Polarisation der Elektroden zugeschrieben werden. Dafs auch hier störende Einflüsse auftraten, war bei der siebenten Beobachtung merkbar; die Magnetnadel zeigte anfänglich eine Ablenkung in entgegengesetzter Richtung als zuvor, kam bald zum Nullpunkt der Scale, und wich sodann nach der anderen Seite ab, aber sehr wenig. Ich habe darauf die Lösung erkalten lassen bis 25° und erhielt den nämlichen Ausschlag, wie schon bei dieser Temperatur gefunden war; der Versuch wurde nun weiter fortgesetzt bei erhöhter Temperatur.

§. 3. Ueberblick über die erhaltenen Resultate.

Wie mir scheint, sind wir durch die vorstehenden Versuche einigermassen in Stand gesetzt, die Wirkung der Wärme auf die elektromotorische Kraft in den untersuchten Fällen näher zu erörtern. Zwei Dinge treten dabei hauptsächlich in den Vordergrund, nämlich die Richtung des Stromes in dem Element und seine Intensität in Beziehung zur Temperatur. Aus den Beobachtungen ergibt sich, daß bei den einfachen Verbindungen die Stromstärke im Allgemeinen mit der Temperatur zunimmt. Es weichen jedoch die Bleisalze von dieser Regel ab; bei ihnen erreicht der Strom ein gewisses Maximum, nimmt dann ab bis Null, um in umgekehrter Richtung wieder zu erscheinen; ebenso verhalten sich die Cyankaliumsalze, jedoch mit Ausnahme der des Quecksilbers. Das Wachsen der Intensität findet bei etlichen Salzen sehr regelmässig statt, so z. B. beim schwefelsauren Kupfer, Chlorzink, essigsauren Silber. Die Zunahme der Intensität scheint dabei der Temperaturdifferenz der beiden Flüssigkeiten proportional zu seyn, da das Verhältniß der Stromstärken bei verschiedenen Temperaturdifferenzen ziemlich genau einen constanten Werth bewahrt. Die geringen Abweichungen davon dürften unvermeidlichen Beobachtungsfehlern zuzuschreiben seyn.

Meistens aber wächst die Intensität schneller als die Temperatur und wird daher die Beziehung genauer gegeben durch die bekannte empirische Formel:

$$J = at + bt^2 + ct^3 + \dots$$

worin $a, b, c \dots$ Constanten und t die Temperatur bezeichnen; nur bei kleiner Temperaturdifferenz würde man setzen können: $J = at$. Die Constanten sind aus den Beobachtungen zu bestimmen, sind aber für jedes Salz verschieden. Es ist nicht leicht zu entscheiden, ob die einfache Proportionalität übersteigende Temperaturzunahme bloß den bei den Versuchen vorkommenden Unregelmäßigkeiten und den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern, deren Einfluss nicht zu beseitigen ist, zugeschrieben werden müsse.

So wird die Temperatur der erwärmten Lösung keines-

wegs genau durch das hineingestellte Thermometer angegeben, da die Flüssigkeit nicht umgerührt werden darf, weil dieß bekanntlich schon einen Strom erzeugen kann. Um jedoch eine möglichst gleichförmige Temperatur in der Lösung zu erhalten, wurde das Gefäß mitten im Luftbade aufgestellt und von dessen Boden durch Holz getrennt. Die Erwärmung bewirkt auch durch Verdampfung eine Aenderung in der Concentration der Lösung, besonders gegen Ende des Versuchs; ich werde später zeigen, daß dieses einen Einfluß auf die Stromstärke ausüben kann. Auch locale Wirkungen, die besonders im erwärmten Gefäße stattfinden, wirken störend ein; dadurch wird die Oberfläche der Elektroden eine andere als sie zuvor war, und das muß auch die elektromotorische Kraft zwischen dieser und der Flüssigkeit abändern. Daß eine solche Wirkung ohne Zweifel die Beobachtungen beeinträchtigt haben müsse, ergibt sich aus der Heterogenität der Elektroden nach Beendigung des Versuches, als die Temperatur in beiden Lösungen wieder dieselbe geworden war; es entstand dadurch ein Strom, der anfangs durchaus nicht merklich war.

Dieser Strom, welcher dem durch Erwärmung erregten Hauptstrom in Richtung entweder gleich oder entgegengesetzt ist, und dadurch zeigt, daß er von zufälligen Ursachen abhängt, muß auch nothwendig am Ende des Versuches störend eingewirkt haben. Dadurch war es auch nicht gut möglich, jeden Versuch in umgekehrter Weise zu wiederholen, nämlich zuerst die Lösung bis zur höchsten Temperatur zu erwärmen, und dann während des Erkaltes bei einer bestimmten Temperaturdifferenz (derselben wie zuvor bei der Erwärmung) zu beobachten; denn die Heterogenität der Elektroden mußte schon vor dem Erkalten eingetreten seyn und zu einem Gegenstrom* Veranlassung gegeben haben. Nur in einzelnen Fällen ist es mir gelungen übereinstimmende Resultate zu erhalten.

Auch die Polarisirung der Elektroden muß in Betracht gezogen werden; durch sie wird der Hauptstrom bei erhöhter Temperatur geschwächt. Ich habe schon vorhin erwähnt,

dafs sich vielleicht hieraus einige der Unregelmäßigkeiten erklären lassen, die sich besonders zeigten, wenn der Strom lange geschlossen blieb, obgleich die Heterogenität der Elektroden, wie sich am Ende der Versuche ergab, nur gering war. Vielleicht ist dadurch auch die Stromstärke beim schwefelsauren Zink und Zink kleiner als bei demselben Salze und amalgamirten Zink, bei welchem bekanntlich keine Polarisation stattfindet. Ebenso ist es bei Kadmiumsalzen.

Wir werden jetzt einen anderen Hauptpunkt in Betracht nehmen, nämlich die Stromesrichtung in der Lösung. Bei gewissen Reihen von Salzen geht der Strom immer von der kälteren zur wärmeren Flüssigkeit; bei anderen ist es umgekehrt, und bei noch anderen ändert sich seine Richtung abwechselnd. Diefs mufs aber zusammenhängen mit der Ursache, welche hier den galvanischen Strom hervorruft, und daher mufs es zugleich mit dieser betrachtet werden.

Dasselbe Princip, auf welchem die entsprechenden Versuche von Faraday über den Einflufs der Wärme auf die elektromotorische Kraft zwischen Metallen und Säuren beruhen, war auch der hier befolgten Methode zum Grunde gelegt. Bei gleicher Temperatur wird *caeteris paribus* die elektromotorische Kraft, welche an der einen Seite zwischen dem Metall und der Salzlösung erregt ist, im Gleichgewicht gehalten durch dieselbe Kraft an der andern Seite. Wird jetzt eine der Contactstellen erwärmt, so ist es gewissermaafsen zu erwarten, dafs dadurch ein Strom in bestimmter Richtung entstehen werde. Allein es erhebt sich dabei die Frage, auf welche Weise die Wirkung der Wärme stattgefunden habe, ob die Wärme blos in Elektricität umgesetzt sey, wie bei Erhitzung der Löthstelle zweier Metalle, man also den beobachteten Strom als einen thermo-elektrischen zwischen Metall und Flüssigkeit betrachten müsse, oder ob die Wärme zwischen diesen eine anfangs nicht vorhandene oder nicht merkbare chemische Wirkung hervorgerufen habe, die, wie in den galvanischen Elementen, von einer Elektricitäts-Entwicklung begleitet ist.

Auch hier habe ich versucht, durch Experimente näheren

Aufschluss zu erhalten. Bei der angewandten Methode scheinen zwei Ursachen eine chemische Wirkung veranlassen zu können. Bei den Faraday'schen Versuchen waren Säuren und Metalle in unmittelbare Berührung und konnten also Salze bilden; hier war nur möglich, dass bei der Temperatur-Erhöhung basische Salze entstanden (z. B. bei den Bleisalzen, Kupfersalzen usw.). Aber es konnte auch dadurch eine chemische Wirkung hervorgerufen seyn, dass in dem Salze bei seiner Bereitung eine sehr geringe Menge Säure zurückgeblieben war. In diesem Falle hätte man gleichfalls Berührung von Metallen und Säuren und es würden bei Erwärmung die aus den Versuchen Faraday's bekannten Ströme auftreten; eine sehr geringe Menge der Säure würde schon hinreichen, an dem hier angewandten höchst empfindlichen Galvanometer sehr merkliche Ablenkungen hervorzubringen.

Diese Ursache konnte jedoch hier nicht hauptsächlich wirksam gewesen seyn, denn die durch Faraday bestimmte Richtung des Strom zwischen Metallen und Säuren ist eine andere als die, welche ich bei den nämlichen Metallen und entsprechenden Salzlösungen erhalten habe. So z. B. ist der bei Berührung von Zink mit verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure erregte Strom in Richtung gerade umgekehrt wie der, welcher bei meinen Versuchen mit Zink und schwefelsaurem Zink, salpetersaurem Zink oder Chlorzink entstand. Diesen Punkt glaubte ich durch Anwendung von Silber und salpetersaurem Silber vollständig entscheiden zu können. Durch Umschmelzen des Salzes kann man die geringste Spur von zurückgebliebener Säure ganz entfernen, und da diese Verbindung keine basische Salze bildet, auch nicht sauer reagirt, so ist hier keine chemische Wirkung denkbar. Dennoch wurde durch Erwärmung ein Strom erregt. Wollte man diesen Strom der genannten Ursache zuschreiben, so müsste man annehmen, das salpetersaure Silber sey in der Art zersetzt worden, dass die der erwärmten Elektrode am nächsten liegenden Moleküle von NO_2Ag in NO_3 und Ag zerfielen, das freie

NO_3 sich sofort mit dem Ag des anliegenden Molecüls verbände, und sofort durch die ganze Flüssigkeit hin bis zu dem nicht erwärmten Theil der Lösung, wo denn an der Elektrode Ag abgesetzt seyn müßte. Freilich würde die Entstehung des Stromes in Uebereinstimmung seyn mit der mechanischen Theorie der Elektrolyse. Es wird nämlich zur Zersetzung der erwärmten Molecüle nicht so viel Wärme verbraucht als für die der nicht erwärmten, und dieser Ueberschuß wird in einen galvanischen Strom umgewandelt. Es läßt sich aus dieser Theorie sogar die Richtung des Stroms vorhersagen. Allein gegen diese Erklärung lassen sich wichtige Einwendungen machen. Die Molecüle müssen, damit die beschriebenen Zersetzungen und Verbindungen stattfinden können, eine bestimmte Lage gegen einander einnehmen, und hiezu ist keine angebbare Ursache vorhanden, wie bei der Elektrolyse, bei der man voraussetzen kann, daß der in die Lösung eingeführte Strom zuerst die geforderte Orientirung der Molecüle zu Wege bringt. Auch sollte dann eine ziemlich geringe Temperatur-Erhöhung (60°C.) im Stande seyn, eine Zersetzung von unorganischen Salzen zu bewirken, welche die Chemie doch als sehr standhaft kennen lehrt, wie z. B. das salpetersaure Silber, welches ohne Zersetzung geschmolzen werden kann. Außerdem hat der Strom in einzelnen Fällen gerade die entgegengesetzte Richtung von der, welche er nach dieser Theorie haben müßte; bisweilen hat er abwechselnd die eine oder andere Richtung.

Ich habe versucht, diese Theorie an der Lösung des salpetersauren Silbers zu prüfen. Es müßte nämlich, wenn der durch die Erwärmung erregte Strom lange geschlossen blieb, eine Ablagerung von Silber an der nicht erwärmten Elektrode stattfinden und diese dadurch an Gewicht zunehmen. Bei diesem Versuch habe ich die Elektroden nicht mit Kautschuckröhrchen versehen, damit die organische Substanz nicht schon eine Zersetzung des Silbers bewirke. Der Strom blieb jetzt mehrere Stunden lang geschlossen, und

nicht b
Intensit

Bei
die Ab
gleichen
selben
des Ver
ren, du
drei, m
gab sic

Vor d
Nach
Differ

Vor d
Nach
Differ

Hie
Versuch
dagegen
nen, in
ist meis
Fehler
Gewicht
der St
erwärm
die W

Ich
tionen
Lösung
men w
sich ge
freie S
eine so
Stromen
durchau

nicht blofs, wie bei den früheren Versuchen, während die Intensität desselben am Galvanometer gemessen wurde.

Bei einer Temperaturdifferenz von etwa 50° C. betrug die Ablenkung der Galvanometernadel 20 bis 30 Mllm. in gleicher Richtung wie bei den früheren Versuchen mit demselben Salze. Die Heterogenität der Elektroden am Ende des Versuches verursachte einen Strom, welcher dem früheren, durch Erwärmung erzeugten, entgegengesetzt war. Aus drei, mit möglichster Sorgfalt gemachten Beobachtungen ergab sich das Gewicht

	der nicht erwärmten Elektrode		
Vor dem Versuch	7,57910 ^{grm}	0,83000 ^{grm}	7,8210 ^{grm}
Nach „ „	7,57895	7,82295	7,8200
Differenz	—0,00015	—0,00005	—0,0010
	der erwärmten Elektrode		
Vor dem Versuch	7,8840 ^{grm}	6,5652 ^{grm}	7,45710 ^{grm}
Nach „ „	7,8843	7,5671	7,54605
Differenz	+0,0003	+0,0019	—0,00105.

Hier hat also die nicht erwärmte Elektrode bei jedem Versuch etwas an ihrem Gewicht verloren, die erwärmte dagegen in den beiden ersten Versuchen ein wenig gewonnen, im dritten aber auch verloren. Allein die Abnahme ist meistens so gering, dafs sie nicht über die Gränzen der Fehler beim Abwägen hinausgeht. Ausserdem stimmt die Gewichtszunahme des erwärmten Drahts nicht überein mit der Stromesrichtung, der gemäfs eine Zunahme der nicht erwärmten Elektrode zu erwarten war. Es wird also durch die Waage nichts entschieden.

Ich habe mich darauf bemüht, mittelst chemischer Reactionen nähere Auskunft zu erhalten. Als nämlich beide Lösungen auf die Temperatur der Umgebung herabgekommen waren, habe ich die Flüssigkeit in jedem Gefäfs für sich geprüft, ob sich darin während der Stromesbildung freie Salpetersäure ausgeschieden habe, da es erlaubt war, eine solche Ausscheidung der elektrolytischen Wirkung des Stromes zuzuschreiben, um so mehr als die Lösung anfangs durchaus neutral war. Ich bediente mich hiezu der be-

kannten Indigoreaction. Die zu prüfende Lösung des salpetersauren Silbers wurde zu dem Ende mit vieler Sorgfalt abdestillirt, bei einer 80° C. nicht übersteigenden Temperatur, damit keine Spur des Salzes mit den Wasserdämpfen, welche die Salpetersäure enthalten sollten, übergeführt würden. Außerdem überzeugte ich mich noch mittelst Kochsalzlösung, dafs in dem Destillat kein salpetersaures Silber vorhanden war. Wenn jetzt freie Salpetersäure nachgewiesen werden konnte, so mußte sie von der zersetzenden Wirkung des durch die Erwärmung erzeugten Stromes herühren. Der Versuch zeigte, dafs in der erwärmten Lösung wirklich freie Salpetersäure vorhanden war, keineswegs aber in der nicht erwärmten. Das salpetersaure Silber mußte also zersetzt worden seyn, und damit überein stimmte die merkwürdige Thatsache, dafs sich in dieser Flüssigkeit sehr deutlich metallisches Silber abgesetzt hatte, zum Theil als schwarzer Niederschlag auf dem Boden und der Elektrode, wo es jedoch auch sehr schön in dendritischen Nadeln abgelagert war. Einige sehr feine Lamellen schwammen auf der Lösung. Diese Art der Ablagerung konnte aber nicht durch den Strom veranlaßt seyn, da ja seine Richtung dagegen sprach, und sie auch, wenn es der Fall gewesen wäre, im erwärmten Gefäße stattgefunden haben müßte. Wollte man behaupten, der Strom habe nur das Wasser zersetzt und der dadurch freigewordene Wasserstoff habe das Silber aus der Lösung reducirt, so müßte dieses jedenfalls an der nicht erwärmten Elektrode abgesetzt worden seyn. Dafs übrigens der Wasserstoff für sich Silberlösungen zersetzen und metallisches Silber daraus abscheiden kann, werde ich nächstens durch einige absichtlich angestellte Versuche zeigen.

Die erwähnte Zersetzung bedarf jedoch einer Erklärung. Zu dem Ende habe ich untersucht, wie sich eine Lösung des salpetersauren Silbers verhalten würde, wenn man sie nur mit einem Silberdraht, also ohne galvanischen Contact, bis zu einer Temperatur von 60° bis 70° C. erwärmte. Auch jetzt wurde dendritisches Silber abgeschieden.

Eine
Hittor
das Sal
es nur
setzte.
Buchol
Erwärm
veranlas
dem die
Silberdr
und nac
1,5 Mllg
eine so
erschei
kann je
entstand
bekannt
werden.

Auf
Wärme
mäfs wi
men gel
des Met
nen frü
such, d
hatte k
bemerke
Metall
würde
Thermo
und ein
dennoch

- 1) Pog
- 2) Buch
der ei
Conce
Metall

Eine Zersetzung des salpetersauren Silbers ist schon von Hittorf beobachtet worden ¹⁾, doch nur in dem Fall, daß das Salz mit dem Metall geschmolzen wurde, während ich es nur einer ziemlich geringen Temperatur-Erhöhung aussetzte. Damit nicht etwa Concentrationsströme, wie sie Buchholz beobachtete ²⁾, in der Flüssigkeit durch ungleiche Erwärmung entstehen, und dadurch eine Selbstreduction veranlassen möchten, habe ich einen Versuch angestellt, bei dem die Flüssigkeit fortwährend geschüttelt wurde. Der Silberdraht hatte anfangs ein Gewicht von 7,76375 Grm. und nach dem Versuch von 7,76540 Grm.; es waren also 1,5 Millgrm. Silber ausgeschieden. Ich muß gestehen, daß eine solche Zersetzung des Silbersalzes mir sehr räthselhaft erscheint; sie bleibt aber eine chemische Thatsache und kann jedenfalls keinen Antheil an dem durch Erwärmung entstandenen Strom gehabt haben, denn ein Strom kann bekanntlich niemals durch eine locale Wirkung erregt werden.

Außer der chemischen Wirkung kann man auch die Wärme für sich als Hauptursache betrachten, und demgemäß würden die besprochenen Ströme zu den Thermoströmen gehören, erregt zwischen einem Metall und der Lösung des Metallsalzes. Schon Wild war der Meinung bei seinen früheren Untersuchungen; aber der Peltier'sche Versuch, der dieses entscheiden konnte, fehlte gänzlich. Ich hatte keine Gelegenheit denselben anzustellen, muß aber bemerken, daß wenn sich dabei an der Contactstelle von Metall und Flüssigkeit eine Temperaturveränderung zeigen würde (was mit einem viel empfindlicheren Mittel als das Thermometer, nämlich mit einem kleinen Thermo-Elemente und einem Multiplicator untersucht werden könnte) dieses dennoch herrühren könnte von elektrolytischen Vorgängen

1) Pogg. Ann. Bd. CIII, S. 41.

2) Buchholz veröffentlichte 1808 die Beobachtung, daß ein Metalledraht, der eingetaucht ist in eine Lösung, welche nicht überall die nämliche Concentration besitzt, einen galvanischen Strom veranlaßt, welcher das Metall reducirt.

an den Elektroden, zumal dieser Versuch erfordert, daß ein starker galvanischer Strom durch die Salzlösung geleitet werde.

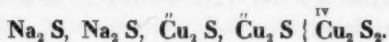
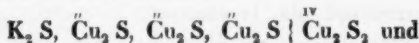
Eine tiefere Kenntniß des inneren Baus der chemischen Verbindungen wird vielleicht über die hier beobachteten Ströme Aufklärung gewähren.

Haag, Mai 1869.

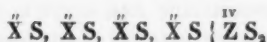
IX. Ueber neue Schwefelsalze; von R. Schneider.

(Dritte Abhandlung.)

Unter 6 und 7 der vorigen Abhandlung (s. diese Annalen Bd. 138, S. 299 bis 324) habe ich zwei Schwefelsalze beschrieben, deren Zusammensetzung durch die folgenden Formeln ausgedrückt werden kann:



Diese Salze können als die Repräsentanten einer längeren Reihe analog constituirter Verbindungen gelten, die sämmtlich nach dem folgenden allgemeinen Schema zusammengesetzt sind:



worin X eine zweiwerthige Gruppe oder ein zweiwerthiges Element, Z dagegen eine vierwerthige Gruppe oder ein vierwerthiges Element bedeutet.

Einige Glieder dieser Reihe sollen im Folgenden näher beschrieben werden.

10. Kaliumplatin-Sulfoplatinat.

Man erhält diese Verbindung mit Leichtigkeit und in reichlicher Menge, wenn man 1 bis 2 Th. Platinschwamm,

6 Th. r
Schwefel
migen P
schmilzt
Fluß erl
ren Thei
bleibt da
größerer
bleigraue
und bes
stallpulve
halten un
dig von
kann.

Die A
angewand
neue Ve
85 Proc.
Platin ge
als Kalium

Die A
Folgende

- 1) 0,8
gab
Pla
 - 2) 1,0
sch
 - 3) 0,3
und
Bar
 - 4) 0,4
ster
Kal
- Diese

in naher
stellung

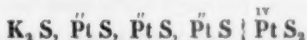
6 Th. reines trocknes kohlensaures Kalium und 6 Th. Schwefel, auf das Innigste gemengt, in einem etwas geräumigen Porcellantiegel über der Gebläselampe zusammenschmilzt und die geschmolzene Masse einige Minuten im Flufs erhält. Die erkaltete Schmelze löst sich zum gröfseren Theil mit brauner Farbe in Wasser, ungelöst hinterbleibt das Kaliumplatin-Sulfoplatinat, theils in Gestalt etwas gröfserer, dünner, sechsseitiger Krystallblätter von röthlich bleigrauer Farbe und äufserst lebhaftem Metallglanz, theils und besonders in der Form eines blaugrauen dichten Krystallpulvers, das durch Waschen mit Wasser leicht rein erhalten und durch vorsichtiges Schlämmen ziemlich vollständig von den gröfseren Krystallblättchen geschieden werden kann.

Die Ausbeute pflegt etwas mehr als das Gewicht des angewandten Platins zu betragen; diefs entspricht, da die neue Verbindung 74,5 Proc. Platin enthält, etwa 80 bis 85 Proc. des angewandten Platins. Die übrigen 20 Proc. Platin gehen bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser als Kaliumsulfoplatinat in Lösung.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Krystalle hat Folgendes ergeben:

- 1) 0,808 Grm., durch Erhitzen bei Luftzutritt zersetzt, gaben 0,134 Grm. schwefelsaures Kalium und 0,601 Grm. Platin.
- 2) 1,016 Grm., ebenso behandelt, gaben 0,168 Grm. schwefelsaures Kalium und 0,754 Grm. Platin.
- 3) 0,387 Grm. (einer anderen Bereitung) gaben, mit Kali und Salpeter geschmolzen, 0,512 Grm. schwefelsaures Baryum und 0,288 Grm. Platin.
- 4) 0,4645 Grm. (derselben Bereitung) gaben, durch Rösten an der Luft zersetzt, 0,075 Grm. schwefelsaures Kalium und 0,347 Grm. Platin.

Diese Zahlen befinden sich mit der Formel

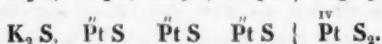


in naher Uebereinstimmung, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet:	Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
4 Pt = 789,60	74,51 Proc.	74,38	74,21	74,42	74,70
2 K = 78,26	7,38	7,42	7,41	—	7,24
6 S = 192	18,11	—	—	18,17	—
	1059,86	100,00.			

Diese Platinverbindung ist also das Analogon der unter 6 (s. die vorige Abhandlung) beschriebenen Kupferverbindung, worin die zweiwerthige Gruppe Cu_2 durch zweiwerthiges Platin und die vierwerthige Gruppe Cu_2 durch vierwerthiges Platin vertreten ist.

Zur besseren Vergleichung stelle ich beide Formeln hier nebeneinander:



Die Eigenschaften des Kaliumplatin-Sulfoplatinats sind folgende:

Kleine, harte, scharf und deutlich ausgebildete sechsseitige Tafeln von blaugrauer Farbe und lebhaftem Metallglanz; die größeren Blätter, deren Farbe einen Stich ins röthliche zeigt, erweisen sich bei der mikroskopischen Betrachtung in dünnen Schichten mit dunkel rothbrauner Farbe durchscheinend. Das specifische Gewicht der Verbindung habe ich (bei 15°C.) = 6,44 gefunden.

Dieselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen luftbeständig. Bei Abschlufs der Luft erhitzt, verträgt sie eine ziemlich hohe Temperatur, ohne Zersetzung zu erleiden; beim Erhitzen unter freiem Luftzutritt dagegen verglimmt sie wie Zunder unter Entweichen von schwefliger Säure und Schwefelsäure. Der Glührückstand ist ein Gemenge von schwefelsaurem Kalium und metallischem Platin von schwammiger Beschaffenheit.

Im Strome von trockenem Chlorwasserstoffgas mäfsig erhitzt, färbt sie sich sofort schwarzgrau und läfst bei gesteigerter Hitze etwas Schwefelwasserstoff entweichen: Wasser

tritt dabei auf und standtheil nach statt bleibende lium ab.

Verdünnt, aber Wirkung der ringste E Da hierbei in der V zweifelhaft folgender $\text{K}_2 \text{S}, 3 \text{P}$

Es entsteht Diese Verbindung sehr geringe Löslichkeit während zersene Schw tragen wir $\text{H}_2 \text{S}, \text{Pt}$

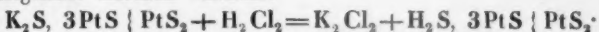
Es besteht aus Sulfoplatinat diese letztere sich als Platin ein Sulfos aufgefaßt

Diese Substanz nissen im Wasser (merkenswerth)

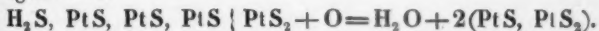
Wird sie in eine saure Lösung gebracht, so entweicht ein

tritt dabei nicht oder doch nur in äußerst geringer Menge auf und daraus folgt, daß Sauerstoff als wesentlicher Bestandtheil in der Verbindung nicht enthalten ist. — Der nach stattgehabter Einwirkung des salzsauren Gases hinterbleibende Rückstand giebt an Wasser reichlich Chlorkalium ab.

Verdünnte Salzsäure entzieht der Verbindung zwar langsam, aber bei längerer, durch Erwärmen unterstützter Einwirkung doch vollständig das Kalium, *ohne daß die geringste Entwicklung von Schwefelwasserstoff stattfindet*. Da hierbei auch Wasserstoff nicht auftritt und da Sauerstoff in der Verbindung nicht enthalten ist, so kann es kaum zweifelhaft seyn, daß die Wirkung der Salzsäure im Sinne folgender Zeichen verläuft:



Es entsteht also zunächst *Hydrogenplatin-Sulfoplatinat*. Diese Verbindung besitzt indess, wie es scheint, einen nur sehr geringen Grad von Beständigkeit: sie giebt mit Leichtigkeit ihren Wasserstoff an atmosphärischen Sauerstoff ab, während zugleich das an den Wasserstoff gebunden gewesene Schwefelatom auf 1 Atom Einfach-Schwefelplatin übertragen wird.



Es bezeichnet also die Bildung des Hydrogenplatin Sulfoplatinats nur eine vorübergehende Phase der Reaction und diese letztere endigt mit der Bildung einer Verbindung, die sich als *Platinesquisulfuret* ansehen läßt, die aber auch als ein Sulfosalz und zwar als *Platinsulfoplatinat* (PtS, PtS_2) aufgefaßt werden kann.

Diese Verbindung wird unter den gegebenen Verhältnissen im wasserhaltigen Zustande erhalten und sie hält das Wasser (das etwa 5 Proc. beträgt) noch bei 120° mit bemerkenswerther Hartnäckigkeit zurück.

Wird sie stärker (über 120° hinaus) erhitzt, so giebt sie ziemlich plötzlich, indem sie aufquillt und bisweilen sogar in eine sprühende Bewegung geräth, das Wasser ab, ohne sonst eine Zersetzung zu erfahren.

Der wasserfreie Rest ergab bei der Analyse Folgendes:

- 1) 0,293 Grm., durch Rösten und Glühen an der Luft zersetzt, hinterließen 0,235 Grm. Platin.
- 2) 0,501 Grm., ebenso behandelt, gaben 0,401 Grm. Platin.
- 3) 0,422 Grm., mit Kali und Salpeter geschmolzen, gaben 0,337 Grm. Platin und 0,619 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Zahlen befinden sich mit der Formel des Platin-sulfoplatins (Platin-sesquisulfurets) in genügender Uebereinstimmung

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
2 Pt = 394,8	80,44 Proc.	80,20	80,04	79,86
3 S = 96	19,56 "	—	—	20,14
<hr/> 490,8	<hr/> 100,00			

Die Verbindung bildet ein gleichmäßiges, stahlgraues Krystallpulver von 5,52 spec. Gew. Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig; beim Erhitzen an der Luft verglimmt sie wie Zunder unter Ausstoßung von schwefliger Säure und Schwefelsäure und unter Hinterlassung von reinem schwammigen Platin. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrome wird sie unter Bildung von Schwefelwasserstoff leicht reducirt. Sie wird weder von kochender Salzsäure noch von kochender Salpetersäure angegriffen und selbst Königswasser wirkt nur träge zersetzend darauf ein.

Wird das Kaliumplatin-Sulfoplatinat im Strome von trockenem Wasserstoffgas bis zur dunklen Rothgluth erhitzt, so entwickelt sich, ohne dafs Wasserbildung stattfindet, reichlich Schwefelwasserstoff und zwar werden der Verbindung unter diesen Umständen $\frac{2}{3}$ ihres Schwefelgehaltes entzogen.

- 1) 0,826 Grm. verloren 0,101 Grm. = 12,22 Proc. Schwefel.
- 2) 0,825 Grm. verloren 0,100 Grm. = 12,13 Proc. Schwefel. Der bei diesem Versuch entwickelte Schwefelwasserstoff, in eine ammoniakalische Lösung von rei-

ne
ku
sch
Sch
re
Da
enthält,
der Ges
Es
Verbind
4 Atome
eine un
das zwe
verbund
der Zei
K₂S, Pt

Der
schem
schwefe

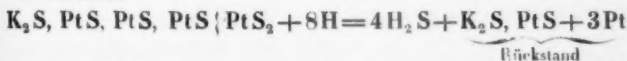
Der
Wasser
schwach
Bei der
ohne Z
stoffs
Farbe
mit Lei
ein sch

1) Das
dig ze
sich b
man
Bedin
Nach
beim
bleibt
timon,
Poggend

nem Kupfernitrat geleitet, gab eine Menge Schwefelkupfer, aus der nach der Oxydation 0,720 Grm. schwefelsaures Baryum, entsprechend 11,97 Proc. Schwefel, erhalten wurden, was sehr nahe mit dem direct gefundenen Verlust an Schwefel übereinstimmt.

Da die ursprüngliche Verbindung 18,11 Proc. Schwefel enthält, so repräsentirt der stattgehabte Verlust nahezu $\frac{2}{3}$ der Gesamtmenge.

Es scheiden also von den 6 Atomen Schwefel, die die Verbindung enthält, unter der Einwirkung des Wasserstoffs 4 Atome aus. Da von den zurückbleibenden 2 Atomen das eine unbezweifelt dem Schwefelkalium angehört, so muß das zweite mit einem Atom Platin zu Einfach-Schwefelplatin verbunden seyn. Die Reaction verläuft folglich im Sinne der Zeichen



Der Rückstand ist demnach ein Gemenge von metallischem Platin und einem Sulfosalz: Schwefelkalium-Einfachschwefelplatin ¹⁾.

Derselbe besitzt eine graubraune Farbe, giebt an kaltes Wasser wenig Lösliches ab, ertheilt demselben aber unter schwacher Gelbfärbung eine deutlich alkalische Reaction. Bei der Behandlung mit siedendem Wasser bildet sich — ohne Zweifel durch Vermittlung des atmosphärischen Sauerstoffs — etwas Kaliumsulfoplatinat, das sich mit brauner Farbe löst. — Verdünnte Salzsäure entzieht dem Rückstand mit Leichtigkeit den ganzen Gehalt an Kalium, wobei nur ein schwaches Auftreten von Schwefelwasserstoff stattfindet.

- 1) Das dieses Sulfosalz sich beim Erhitzen im Wasserstoffstrome beständig zeigt bei einer Temperatur, bei der das Einfach-Schwefelplatin für sich bestimmt reducirt werden würde, hat nichts Ueberraschendes, wenn man sich erinnert, daß manche Sulfosalze der Alkalien unter ähnlichen Bedingungen einen nicht minder hohen Grad von Beständigkeit zeigen. Nach der Beobachtung von H. Rose verliert das Schlippe'sche Salz beim starken Erhitzen im Wasserstoffstrome nur sein Krystallwasser, bleibt aber übrigenfalls unzersetzt, während doch das Fünffach-Schwefelantimon, für sich im Wasserstoffstrome erhitzt, ziemlich leicht reducirt wird.

Ich halte es nicht für unwahrscheinlich, daß hierbei aus K_2S , PtS zunächst H_2S , PtS entsteht, welches sich unter Aufnahme von atmosphärischem Sauerstoff in Wasser und Zweifach-Schwefelplatin umsetzt. Der hinterbleibende Rest enthält in der That, nachdem er an der Luft getrocknet worden ist, auf 2 At. Platin nahezu 1 At. Schwefel und er ist demnach wohl wesentlich ein Gemenge von metallischem Platin und Zweifach-Schwefelplatin.

11. Natriumplatin-Sulfoplatinat.

Es ist mir trotz zahlreicher Versuche nicht gelungen, eine Methode zu finden, nach der diese Verbindung für sich allein und ohne Weiteres im reinen Zustande dargestellt werden könnte; ich habe sie aber häufig als Nebenproduct bei der Darstellung des weiter unten (unter 14) beschriebenen Dinatriumplatin-Sulfoplatinats erhalten und zwar in einer für den Zweck der Analyse und näheren Untersuchung mehr als genügenden Menge.

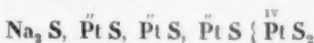
Beim Zusammenschmelzen eines Gemenges von 1 Th. Platinschwamm, 2 Th. trockner Soda und 2 Th. Schwefel (in einem nicht zu geräumigen Porcellantiegel über den Gebläselampe) erhält man eine Masse, die, nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, theils lange, licht kupferrothe Nadeln (Dinatriumplatin-Sulfoplatinat), theils ein blaugraues körniges Krystallpulver hinterläßt. Das letztere ist Natriumplatin-Sulfoplatinat. Da dasselbe weit dichter und schwerer ist als die rothen Nadeln, so kann es von diesen durch sorgfältiges Schlämmen vollständig getrennt werden.

Auch wenn man 1 Th. Platin, 6 Th. trockner Soda und 6 Th. Schwefel — (Verhältnisse, die sich für die Darstellung des Dinatriumplatin-Sulfoplatinats als die günstigsten erwiesen haben) — zusammenschmilzt, so findet man bisweilen, nicht immer, und zwar besonders in der Bodenschicht der Schmelze, eine geringe Menge jenes blaugrauen Krystallpulvers.

Die mit dieser Substanz ausgeführten Analysen haben Folgendes ergeben:

- 1) 0,373 Grm. (bei 120° getrocknet) gaben nach dem Rösten und Ausziehen des Röstproductes mit verdünnter Salzsäure einen Rückstand von 0,288 Grm. Platin.
- 2) 0,886 Grm. (einer anderen Bereitung), gleichfalls durch Rösten zersetzt, gaben 0,678 Grm. Platin und 0,120 Grm. schwefelsaures Natrium.
- 3) 0,276 Grm. (derselben Bereitung), durch Schmelzen mit Kali und Salpeter zersetzt, gaben 0,380 Grm. schwefelsaures Baryum.

Diese Zahlen führen zu der Formel



wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
2 Na = 46,0	4,47 Proc.	—	4,38	—
4 Pt = 789,6	76,85 „	77,2	76,52	—
6 S = 192	18,68 „	—	—	18,91
<u>1027,6</u>	<u>100,00.</u>			

Diese Verbindung steht hinsichtlich ihrer Eigenschaften und ihres Verhaltens der im vorigen Abschnitt beschriebenen Kaliumverbindung so nahe, daß wenig Besonderes darüber zu sagen ist.

Sie bildet ein vollkommen gleichmäßiges Krystallpulver, dessen Farbe zwischen blaugrau und röthlich bleigrau steht. In Masse gesehen, erscheint sie etwas heller als die Kaliumverbindung. Die Form der Kryställchen, die ungewöhnlich scharf ausgebildet zu seyn pflegen, ist eine sechsseitige Tafel. Sie besitzen lebhaften Metallglanz und erfahren bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft keine Veränderung. Ihr spec. Gewicht ist = 6,27 (bei 15° C.).

Ihr Verhalten beim Erhitzen an der Luft, sowie das gegen Salzsäure und Wasserstoff ist ganz entsprechend dem der Kalium-Verbindung.

Diese beiden unter 10 und 11 besprochenen Verbindungen zeigen hinsichtlich ihrer Form, ihrer Eigenschaften und ihres Verhältnisses eine so unverkennbare Aehnlichkeit mit den beiden Platin-Verbindungen, die ich im diesjährigen Januarhefte dieser Annalen (Bd. 136, S. 105) beschrieben habe, daß die Vermuthung, diese und jene Stoffe möchten durch das Band einer gleichartigen Constitution miteinander verknüpft seyn, nicht von der Hand zu weisen war.

Das an den beiden früher beschriebenen Verbindungen beobachtete Verhalten hatte mich dazu geführt, einen geringen Sauerstoffgehalt in denselben als wesentlich zu ihrer Constitution gehörig anzunehmen. Dieselben gaben nämlich, wenn sie nach längerem Verweilen im Luftbade der Wirkung des trocknen salzsauren Gases ausgesetzt wurden, stets etwas Wasser. Diefes Verhalten im Verein mit dem Umstande, daß sie an verdünnte Säuren mit Leichtigkeit ihren ganzen Kalium- (resp. Natrium-) Gehalt abgaben, ohne daß die geringste Schwefelwasserstoff-Entwicklung stattfand, liefs mit einiger Wahrscheinlichkeit auf das Vorhandensein eines complicirten Oxydsulfosalzes schließen, und die Annahme eines solchen schien sich auch mit dem sonstigen Verhalten der Verbindungen nicht im Widerspruch zu befinden.

Ich habe jetzt bei wiederholter Darstellung und Untersuchung dieser Verbindungen die Ueberzeugung gewonnen, daß dieselben im völlig reinen und unveränderten Zustande Sauerstoff als wesentlichen Bestandtheil nicht enthalten, daß sie vielmehr mit den unter 6 und 7 beschriebenen Kupfer- sowie mit den unter 10 und 11 beschriebenen Platin-Verbindungen einer und derselben Reihe angehören. Demnach muß die früher für dieselben vorgeschlagene Benennung eine Aenderung erfahren: sie müssen als *Kalium-* und *Natriumplatin-Sulfostannat* bezeichnet werden.

12. Kaliumplatin-Sulfostannat.

Man erhält diese Verbindung am Sichersten im reinen Zustande, wenn man ein inniges Gemenge von 2 Th. Platinschwamm, 1 Th. Zinnsulfid, 3 Th. kohlensaurem Kalium

und 3 Th. Schwefel über der Gebläselampe zusammenschmilzt und die erkaltete Schmelze bis zur Erschöpfung mit Wasser behandelt. Das Kaliumplatin-Sulfostannat hinterbleibt in der Form eines grobkörnigen, dunkel cochenillerothen Krystallpulvers. Die Ausbeute beträgt so viel, daß darin etwa 75 Proc. des angewandten Platins enthalten sind. Der Rest des Platins geht als Kaliumsulfoplatinat in die wässrige Lösung über.

Ich habe diese Verbindung früher durch Zusammenschmelzen von zinnsaurem Zinnoxydul-Platinoxydul (worin etwa 30 Proc. Platin), Pottasche und Schwefel im Verhältniß von $1 : 1\frac{1}{2} : 2$ dargestellt. Mit dem so bereiteten Präparate, das ein feines Krystallpulver darstellt, sind die mitgetheilten Analysen ausgeführt worden.

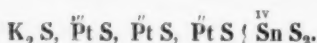
Ich habe jetzt gefunden, daß dieses zarte Krystallpulver wenn es behufs des Trocknens längere Zeit bei Luftzutritt auf 100° erhitzt wird, allmählich Sauerstoff aufnimmt, — ohne Zweifel wohl durch Vermittlung des Kaliums, da es nach dem Erhitzen mit Wasser einen alkalisch reagirenden Auszug giebt. — Außerdem hat sich gezeigt, daß dasselbe bei der Temperatur, bei der es getrocknet wurde (100 bis 110°), mit bemerkenswerther Hartnäckigkeit eine kleine Menge Wasser zurückhält. Aus diesen Umständen, die mir früher entgangen sind, erklärt es sich, daß beim Erhitzen des getrockneten Präparates im salzsauren Gas eine kleine Menge Wasser auftrat. Trocknet man die Substanz, namentlich die aus reinem Platin bereitete, die ein etwas gröberes Krystallpulver darstellt, im Vacuum über Schwefelsäure, so zeigt sich beim Erhitzen derselben in Chlorwasserstoffgas keine oder doch nur eine so geringe Wasserbildung, daß die Annahme, es gehöre Sauerstoff zu den wesentlichen Bestandtheilen der Verbindung, nicht mehr haltbar erscheint.

Da ich, abgesehen hiervon, an der Richtigkeit meiner früheren Analysen zu zweifeln durchaus keinen Grund habe, so erfährt selbstverständlich das aus denselben abgeleitete Atomverhältniß zwischen den wesentlichen Bestandtheilen

der Verbindung keine Aenderung. Dasselbe ist also, wie es schon früher angegeben wurde, folgendes:



Da nun die Verbindung hinsichtlich ihrer Form und ihres Verhaltens mit der unter 10 beschriebenen Platin-Verbindung eine überraschende Aehnlichkeit zeigt, so darf auch für sie gewiss mit Recht auf eine analoge Constitution geschlossen werden. Diese findet ihren Ausdruck in der Formel:



Wie man sieht, zeigt dieselbe mit der für das Kalium-platin-Sulfoplatinat aufgestellten eine vollständige Congruenz, nur dafs das vierwerthige Platin durch vierwerthiges Zinn vertreten ist.

Der vorstehenden Formel entsprechen folgende Zahlen:

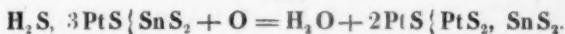
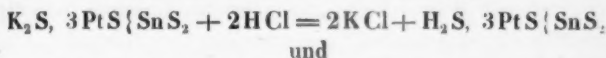
	Berechnet:	Mittel der früheren Analysen, den als O angegebenen Werth ab- und aufs Ganze verrechnet:
2K = 78,26	7,98 Proc.	7,90
3Pt = 592,20	60,40 "	60,55
Sn = 118,00	12,03 "	12,07
6S = 192,00	19,58 "	19,71
<u>980,46</u>	<u>100,00</u>	<u>100,23.</u>

Die Eigenschaften der Verbindung sind die früher angegebenen. Sie bildet ein dunkel cochenillerothes, aus kleinen, lebhaft glänzenden, mit dunkel granatrother Farbe durchscheinenden, sechsseitigen Tafeln bestehendes Krystallpulver. Die Kryställchen sind allem Anschein nach mit denen des Kaliumplatin-Sulfoplatinats isomorph ¹⁾.

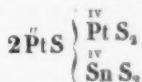
Auch das Verhalten der Verbindung ist genau so, wie ich es früher angegeben habe, dasselbe erheischt aber, wie es die geänderte Anschauung von der Constitution der Verbindung mit sich bringt, eine von der früher versuchten etwas abweichende Interpretation.

1) Auch im Pinksalz und im Platinsalmiak fungiren bekanntlich vierwerthiges Zinn und vierwerthiges Platin in isomorpher Vertretung.

Die Verbindung giebt bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure oder mit Essigsäure leicht ihren ganzen Kaliumgehalt ab, ohne dafs die geringste Schwefelwasserstoff-Entwicklung stattfindet. Der Gewichtsverlust, den sie dabei erfährt, entspricht sehr nahe ihrem Kaliumgehalte. Nach Analogie der am Kaliumplatin-Sulfoplatinat beobachteten Erscheinungen (s. oben S. 607) dürfte dies Verhalten im Sinne der folgenden Zeichen zu erklären seyn:



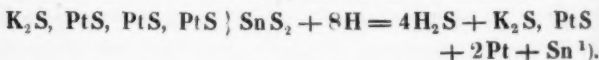
Es tritt also allem Anschein nach zunächst unter Bildung von Chlorkalium anstatt des Kaliums Wasserstoff in die Verbindung; die Wasserstoff-Verbindung aber erliegt schnell der Action des atmosphärischen Sauerstoffs: es entsteht Wasser, während der Schwefel vom Wasserstoff auf ein Atom Einfach-Schwefelplatin übertragen wird. So resultirt schliesslich eine Verbindung, die den ganzen Platin-, Zinn- und Schwefelgehalt der ursprünglichen Substanz enthält. Dieselbe ist, wie ich schon früher bemerkt habe, ausgezeichnet durch einen hohen Grad von Widerstandsfähigkeit selbst gegen starke Säuren und sie kann gemäfs der Formel



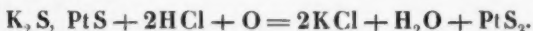
betrachtet werden als Platinsulfoplatinat, worin die Hälfte des vierwerthigen Platins durch Zinn vertreten ist.

Wie früher gleichfalls schon angegeben wurde, verliert das Kaliumplatin-Sulfostannat, wenn es im Wasserstoffstrome bis zur dunklen Rothgluth erhitzt wird, $\frac{2}{3}$ seines Schwefelgehaltes, d. h. 4 Atome. Von den zwei zurückgehaltenen Schwefelatomen ist das eine ohne Zweifel an Kalium gebunden zu denken; für das zweite kann es zweifelhaft erscheinen, ob es an Zinn oder an Platin gebunden im Reductions-Rückstande enthalten ist. Da dieser Rückstand mit heifsem

Wasser einen dünnen, bräunlichgelben Auszug von alkalischer Reaction giebt, aus dem durch Salzsäure schwarzbraune Flocken von Schwefelplatin gefällt werden und da derselbe beim Uebergießen mit verdünnter Salzsäure unter Abgabe des Kaliums nur eine sehr geringe Menge von Schwefelwasserstoff entwickelt, so bin ich geneigt zu glauben, daß die Wirkung des Wasserstoffs auf das Kaliumplatin-Sulfostannat analog derjenigen verläuft, die es auf die entsprechende Platin-Verbindung ausübt (s. oben S. 609) und daß dieselbe ausdrückbar ist durch die Zeichen:



Ist dem so, so läßt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit weiter schließen, daß die Salzsäure bei gleichzeitiger Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs das im Reductions-Rückstande enthaltene Sulfosalz im Sinne der folgenden Zeichen zersetzt.



Der schließlich bleibende Rest wäre demnach ein Gemenge von 1 At. Zweifach-Schwefelplatin, 2 At. Platin und 1 At. Zinn. Derselbe enthält in der That auf 3 At. Platin und 1 At. Zinn nahezu 2 At. Schwefel und wird, wie schon früher angegeben, beim Erhitzen im Wasserstoffstrome leicht zu einem Gemenge von Platin und Zinn reducirt.

13. Natriumplatin-Sulfostannat.

Der sicherste Weg zur Darstellung dieser Verbindung besteht darin, daß man ein inniges Gemenge von 1 Th. Platinschwamm, $\frac{1}{2}$ Th. Zinnsulfid, 3 Th. reiner Pottasche, $\frac{1}{6}$ Th. reiner Soda und 3 Th. Schwefel zusammenschmilzt. Schon früher habe ich ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß man diese Verbindung beim Zusammenschmelzen von Platin und Zinnsulfid mit Soda und Schwefel allein

1) Das Schwefelzinn wird nach Elsner (Journ. f. prakt. Chemie Bd. 17, S. 233) bei längerer Einwirkung des Wasserstoffs in der Hitze vollständig reducirt.

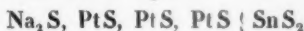
nicht erhält, dafs vielmehr für ihre Bildung das Vorhandenseyn einer verhältnismässig geringen Menge von Soda neben viel Pottasche in der Schmelze die nothwendige Bedingung ist.

Ich habe diese Verbindung zuerst durch Zusammenschmelzen von zinnsaurem Platinoxydul-Natron (50 Proc. Platin und 6 Proc. Natrium enthaltend) mit Pottasche und Schwefel im Verhältniss an 2:3:3 als ein feines Krystallpulver erhalten. Da sich dieselbe, so bereitet, der auf ähnliche Weise dargestellten Kalium-Verbindung ganz gleich verhielt, so wurde auch für sie auf einen geringen Sauerstoffgehalt geschlossen. Ich halte mich jetzt aus denselben Gründen, die ich im vorigen Abschnitt betreffs der Kalium-Verbindung dargelegt habe, nicht mehr für berechtigt, Sauerstoff als einen wesentlichen Bestandtheil derselben anzuspochen.

Die früher mitgetheilten Analysen hatten für Natrium, Zinn, Platin und Schwefel das folgende relative Atomverhältniss ergeben:

Na	Pt	Sn	S
2	3	1	6.

Da nun diese Verbindung der unter 12 beschriebenen Kalium-Verbindung unbestritten analog zusammengesetzt ist, so muss ihre Formel diese seyn:



	Berechnet:	Mittel der früheren Analysen, den als O angegebenen Werth ab- und aufs Ganze verrechnet:
2Na = 46,0	4,85 Proc.	4,82
3Pt = 592,2	62,45 "	62,54
Sn = 118,0	12,44 "	12,24
6S = 192,0	20,26 "	20,02
948,2	100,0	99,62.

Die Verbindung steht demnach der unter 11 beschriebenen Natrium-Verbindung als Analogon zur Seite.

Ihre Eigenschaften sind die früher angegebenen. Ihr Verhalten ist dem der entsprechenden Kalium-Verbindung

so ähnlich, dafs darüber nichts Besonderes angeführt zu werden braucht.

14. Dinatriumplatin-Sulfoplatinat.

Diese interessante Verbindung ist, wie es scheint, schon früher beobachtet, aber nicht näher untersucht worden. Nach einer Angabe von Persoz ¹⁾ werden, wenn man 1 Th. Platinerz mit 2 Th. trockner Soda und 3 Th. Schwefel bis zum anfangenden Weissglühen zusammenschmilzt und die erkaltete Masse mit Wasser auszieht, als Rückstand lange morgenrothe Nadeln erhalten. Persoz hat diese ohne indess eine Analyse mitzutheilen, für Schwefelplatin angesprochen. Es ist mir im hohen Maafse wahrscheinlich, dafs er die im Folgenden beschriebene Verbindung unter Händen gehabt hat.

Schmilzt man ein inniges Gemenge von 1 Th. Platinschwamm, 6 Th. trockner Soda und 6 Th. Schwefel im Porzellantiegel über der Gebläselampe zusammen und hält man die Masse 6 bis 8 Minuten lang bei heller Rothgluth im Flufs, so resultirt eine Schmelze, die sich nach dem Erkalten von zahllosen, dünnen, hellkupferrothen Krystallnadeln vollkommen erfüllt zeigt. Bei der Behandlung dieser Schmelze mit kaltem Wasser, wobei Natriumpolysulfuret und etwas Platin (letzteres als Natriumsulfoplatinat) sich mit gelber Farbe lösen, bleiben jene rothen Krystalle ungelöst, doch können dieselben, weil sie unter atmosphärischen Einflüssen höchst veränderlich sind, nicht unzersetzt im trocknen Zustande erhalten werden. So lange sie sich unter der bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser entstehenden Schwefelnatrium-haltigen Lauge befinden und gegen den Zutritt der Luft geschützt sind, erfahren sie keine oder doch nur eine sehr geringe Veränderung; sobald sie aber mit lufthaltigem Wasser bei Luftzutritt gewaschen werden, färben sie sich, ohne ihre Gestalt zu ändern, schnell braun und sie nehmen, wenn sie an der Luft getrocknet werden, allmählich eine dunkelschwarzbraune, endlich eine fast

1) *Ann. Chim. Phys.* t. 55, p 215.

schwar
luftfrei
läfst s
schwie

W
unter
felwass
Menge
Auszug
gewies
Säure
kel ge
stande
erwär
felsäur
die An
die du
lensäu

Da
reine
mufste
Atomv
und S
folgen

1) 1

2)

3)

schwarze Farbe an. Selbst wenn man dieselben schnell mit luftfreiem Wasser wäscht und sofort ins Vacuum überträgt, läßt sich, daß sie eine partielle Zersetzung erfahren, nur schwierig vermeiden.

Während dieser Veränderung, die die rothen Krystalle unter Lufteinfluß erfahren, findet ein Auftreten von Schwefelwasserstoff nicht statt; dagegen bildet sich eine reichliche Menge von kohlensaurem Natron, das in dem wäßrigen Auszuge der schwarzbraun gewordenen Masse leicht nachgewiesen werden kann. Schwefelsäure und unterschweflige Säure entstehen hierbei zunächst nicht; nur wenn die dunkel gewordene Krystallmasse längere Zeit im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt oder wenn sie bei Luftzutritt erwärmt wird, läßt sich im wäßrigen Auszuge etwas Schwefelsäure nachweisen. Es beruht also die Braunfärbung, die die Anfangs rothen Krystalle erfahren, auf einer Zersetzung, die durch gleichzeitige Aufnahme von Sauerstoff und Kohlensäure aus der Luft vermittelt ist.

Da es unter diesen Umständen nicht möglich war, die reine und trockne Substanz zur Analyse zu bringen, so mußte man sich zunächst darauf beschränken, das relative Atomverhältniß ihrer Bestandtheile, des Natriums, Platins und Schwefels, zu ermitteln. Zu diesem Zwecke sind die folgenden Bestimmungen ausgeführt worden.

- 1) Eine ungewogene Menge der rothen Krystalle, die bei möglichst abgehaltener Luft mit luftfreiem Wasser gewaschen waren, gab nach der Behandlung mit verdünnter Salzsäure, wobei sämmtliches Natrium ausgezogen wird, aus der Lösung 0,112 Grm. schwefelsaures Natrium ($= 0,0363$ Grm. Na) und durch Rösten des getrockneten Rückstandes 0,224 Grm. Platin.
- 2) Eine ungewogene Menge derselben Substanz, an der Luft braun geworden und eingetrocknet, gab durch Schmelzen mit Kali und Salpeter zeretzt, 0,286 Grm. Platin und 0,681 Grm. schwefelsaures Baryum.
- 3) Eine ungewogene Menge (einer anderen Bereitung) gab 0,192 Grm. schwefelsaures Natrium ($= 0,062$ Grm. Na) und 0,396 Grm. Platin.

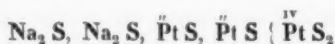
- 4) Eine ungewogene Menge (einer besonderen Bereitung), mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, gab aus der Lösung 0,135 Grm. schwefelsaures Natrium (= 0,0137 Grm. Na). Der Rückstand, worin alles Platin und sämmtlicher Schwefel enthalten war, wog nach dem Trocknen bei 120° C. 0,357 Grm. Derselbe verlor beim Glühen 0,088 Grm. Schwefel und hinterließ 0,269 Grm. Platin.

Hieraus folgt das relative Atomverhältniß:

	Na	Pt	S
1)	4	2,88	—
3)	—	3	6,04
3)	4	2,98	—
4)	4	2,97	5,99

In runden Zahlen also = 4 : 3 : 6.

Demnach ist der wahrscheinlichste formularische Ausdruck für die Zusammensetzung der fraglichen Substanz dieser:



und darnach erscheint sie als das Analogon der unter 7 (s. S. 315 dieses Bandes) beschriebenen Kupferverbindung.

Ihre Zusammensetzung würde ausgedrückt seyn durch die folgenden Zahlen:

4 Na =	92,0	10,50 Proc.
3 Pt =	592,2	67,58 "
6 S =	192,0	21,92 "
	<u>876,2</u>	<u>100,00.</u>

Ueber die Eigenschaften derselben läßt sich bei ihrer großen Geneigtheit zur Zersetzung nur wenig sagen. Sie bildet, frisch bereitet und möglichst schnell bei abgehaltener Luft mit luftfreiem Wasser ausgewaschen, dünne, glänzende lichtkupferrothe Nadeln, deren Form dem 2- und 1gliedrigen System anzugehören scheint.

Mit heißem Wasser übergossen und schnell damit zum Sieden erhitzt, giebt sie eine tief rothbraune Lösung unter Hinterlassung eines dunkelrothen Krystallpulvers, das sich

an der Luft braun färbt und nach dem Trocknen annähernd die Zusammensetzung des Zweifach-Schwefelplatins besitzt. Aus der alkalisch reagirenden Lösung, die wie es scheint, neben einem Sulfosalz ein Oxsulfosalz enthält, wird beim Uebersättigen mit Salzsäure unter schwacher Schwefelwasserstoff-Entwicklung schwarzes Schwefelplatin gefällt. Bei einem Versuch betrug die in Lösung gegangene Menge Platin nahezu $\frac{2}{3}$, die im Rückstande enthaltene Menge $\frac{1}{3}$ vom ganzen Platingehalt der ursprünglichen Verbindung.

Wie oben bereits erwähnt wurde, nehmen die rothen Krystalle an der Luft schnell eine schwarzbraune Farbe an und liefern dann bei der Behandlung mit Wasser einen Auszug, der kohlensaures Natrium enthält. Allmählich, wenn auch langsam, tritt der ganze Natriumgehalt der Verbindung unter diese Form und kann mit Wasser ausgezogen werden. Da hierbei nicht die geringste Entwicklung von Schwefelwasserstoff stattfindet und da dem mit Wasser erschöpften getrockneten Rückstande durch Schwefelkohlenstoff kein freier Schwefel entzogen wird, so ist klar, daß der Schwefel vom Schwefelnatrium, während dieses sich in Natron verwandelt, auf das Platin übergeht und daß folglich der Rückstand die Zusammensetzung des *Zweifach-Schwefelplatins* haben muß.

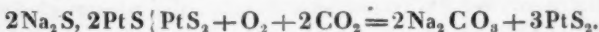
Ein solcher Rückstand, der zuletzt noch, um jede Spur etwa zurückgehaltenen Natriums wegzunehmen, mit etwas salzsaurem Wasser behandelt worden war, ergab bei der Analyse Folgendes:

0,335 Grm. (unter Kohlensäure scharf getrocknet) verloren beim Rösten an der Luft 0,083 Grm. Schwefel und hinterließen 0,252 Grm. Platin von schwammiger Beschaffenheit.

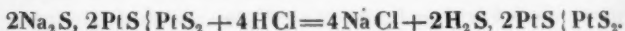
Der Formel des *Zweifach-Schwefelplatins* entsprechen folgende Zahlen:

	Berechnet:	Gefunden:
Pt = 197,4	75,52 Proc.	75,25
S ₂ = 64	24,48 "	24,75
261,4	100,00.	

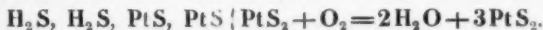
Die Zersetzung, die die Verbindung an der Luft erleidet, verläuft also im Sinne der folgenden Zeichen:



Wird das frisch bereitete und unter Wasser ausgewaschene Dinatriumplatin-Sulfoplatinat schnell mit stark verdünnter Salzsäure übergossen, so tritt sofort dessen ganzer Natriumgehalt als Chlornatrium in Lösung, während die rothen Krystalle eine rothbraune Farbe annehmen, die sie, so lange sie unter der Flüssigkeit verweilen, auch beibehalten. Entwicklung von Schwefelwasserstoff findet hierbei, wennsonst die Krystalle vor dem Zusatz der Salzsäure vollkommen ausgewaschen waren, nicht statt. Die Zersetzung kann demnach kaum anders verlaufen als im Sinne der Zeichen:



Es entsteht also allem Anschein nach zunächst die der Natrium-Verbindung entsprechende Wasserstoff-Verbindung. Diese letztere aber besitzt einen äußerst geringen Grad von Beständigkeit: sobald sie mit der Luft in Berührung kommt, schwärzt sie sich, indem der Wasserstoff durch den Sauerstoff der Luft oxydirt und zugleich der Schwefel vom Wasserstoff auf das Einfach-Schwefelplatin übertragen wird ¹⁾.



Der Rückstand, der nach dem Trocknen ein Aggregat dunkelstahlgrauer Nadeln von der Gestalt der ursprünglichen Natrium-Verbindung darstellt, besitzt in der That die Zusammensetzung des *Zweifach-Schwefelplatins*. Er giebt an Schwefelkohlenstoff keinen Schwefel ab und ist auch, wenn das Trocknen bei gelinder Wasserbadwärme stattfand, frei von Schwefelsäure; wurde er dagegen im feuchten Zustande einer Temperatur von 100 bis 120° ausgesetzt, so giebt er in Folge der Bildung von Schwefelsäure mit Wasser einen

1) Dieses Verhalten ist ganz analog demjenigen, welches unter ähnlichen Bedingungen das Kaliumplatin-Sulfoplatinat zeigt. (S. oben S. 607).

sauer reagirenden Auszug, in dem Chlorbaryum eine weiße Trübung bewirkt¹⁾).

Ein solcher Rückstand, der durch vorsichtiges Erhitzen unter Kohlensäure vollkommen getrocknet war, zeigte bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

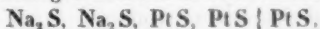
0,325 Grm., mit Kali und Salpeter geschmolzen, gaben 0,245 Grm. Platin und 0,581 Grm. schwefelsaures Baryum

Berechnet nach PtS_2 :	Gefunden:
Pt 75,52 Proc.	75,38
S 24,48 "	24,55
100,00.	

Aus Vorstehendem ergibt sich, daß das Dinatriumplatin-Sulfoplatinat an der Luft, d. h. unter der Einwirkung von Kohlensäure und Sauerstoff im Grunde dieselbe Zersetzung erfährt wie unter dem Einflusse von Salzsäure und atmosphärischem Sauerstoff und daß in beiden Fällen das Endproduct der Reaction *Zweifach-Schwefelplatin* ist.

Das bei diesen Reactionen erhaltene *Zweifach-Schwefelplatin* bildet ein lockeres Aggregat dunkelstahlgrauer, nadel- und säulenförmiger Krystalle, die noch deutlich die Form der ursprünglichen Natrium-Verbindung erkennen lassen und die unter dem Mikroskop ein vollkommen gleichmäßiges Ansehen gewähren. Ihr specifisches Gewicht habe ich = 5,27 bestimmt. Die Verbindung wird von einfachen Säuren nicht, von Königswasser nur träge angegriffen. An der Luft erhitzt, verglimmt sie wie Zunder, schweflige Säure und Schwefelsäure ausstossend und reines Platin von schwammiger Beschaffenheit hinterlassend.

Wennschon nach dem hier Mitgetheilten kaum noch begründete Zweifel darüber bestehen konnten, daß der rothen Natrium-Verbindung der formularische Ausdruck



zukomme, so war es doch, da sich dieselbe im trocknen

1) Schon Döbereiner und Berzelius haben beobachtet, daß feuchtes Zweifach-Schwefelplatin an der Luft durch Bildung von Schwefelsäure allmählich sauer wird.

Zustande für die Analyse unzugänglich erwiesen hatte, wünschenswerth, fernere Anhaltspunkte für die Richtigkeit der vorstehenden Formel zu gewinnen.

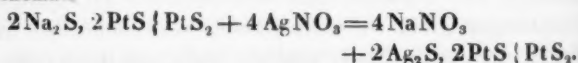
Solche Anhaltspunkte bietet nun, wie sozgleich gezeigt werden soll, das Verhalten der rothen Natrium-Verbindung gegen verschiedene Metalllösungen.

15. Silberplatin-Sulfoplatinat.

Versetzt man frisch bereitetes Dinatriumplatin-Sulfoplatinat, nachdem es unter Abhaltung der Luft und möglichst schnell mit luftfreiem Wasser ausgewaschen ist, unter Wasser mit einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Silber, so findet sofort Einwirkung statt: die hellkupferrothen Krystalle färben sich, unter Beibehaltung ihrer Gestalt, schnell durch den ganzen Körper grau, wobei die Masse schwammartig aufgelockert wird. Um der Beendigung der Reaction sicher zu seyn, muß man die Silberlösung in nicht zu geringem Ueberschuß zusetzen, d. h. so lange, bis die über der grauen Krystallmasse stehende Flüssigkeit kurze Zeit nach dem letzten Silberzusatz noch deutlich auf Silber reagirt.

Darauf filtrirt man und wäscht die Krystallmasse vollständig mit Wasser aus. Das Filtrat enthält, abgesehen von dem angewandten Ueberschuß an Silbersalz, nichts als salpetersaures Natrium.

Die ganze Reaction verläuft mit überraschender Präcision und Glätte und sie vollendet sich in wenigen Minuten. Der Verlauf derselben findet seinen Ausdruck in dem folgenden Schema:



Bei der nach bekannten Methoden ausgeführten Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

- 1) 0,333 Grm. gaben 0,159 Grm. Chlorsilber und 0,161 Grm. Platin.
- 2) 0,329 Grm., durch Schmelzen mit Kali und Salpeter zersetzt, gaben 0,369 Grm. schwefelsaures Baryum.

Aus dem nach der Behandlung der Schmelze mit heissem Wasser bleibenden Rückstande wurden erhalten 0,156 Grm. Chlorsilber und 0,159 Grm. Platin.

Diese Zahlen befinden sich mit der Formel



in genügender Uebereinstimmung.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
4 Ag = 432,0	35,52 Proc.	35,79	35,56
3 Pt = 592,2	48,96 "	48,35	48,33
6 S = 192,0	15,79 "	—	15,41
1216,2	100,00.		

Diese Silber-Verbindung bildet ein lockeres wolliges Aggregat aschgrauer, dünnsäulenförmiger Krystalle, die noch deutlich die Gestalt der Natrium-Verbindung, aus der sie entstanden sind, besitzen und die als wahre Pseudomorphosen nach dieser zu betrachten sind. Sie zeigen einen nur schwachen Glanz und erfahren an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung.

Beim Erhitzen unter Luftabschluss geben sie reichlich Schwefel ab unter Hinterlassung eines Gemenges von Silber und Platin. Auch wenn sie an der Luft heftig geglüht werden, hinterbleibt schliesslich ein Gemenge von Silber und Platin. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrome werden sie gleichfalls vollständig reducirt.

Von Salzsäure wird die Verbindung nicht angegriffen. Salpetersäure entzieht ihr beim Erwärmen das Silber, ein Gemenge von Schwefel und Schwefelplatin hinterlassend. Königswasser greift sie unter Bildung von Chlorsilber und Lösung von etwas Platin ziemlich kräftig an, doch widersteht ein Theil des Schwefelplatins hartnäckig der Einwirkung.

Insofern die im Vorstehenden beschriebene Silber-Verbindung nachweislich durch einen ganz einfachen Austausch des Natriums gegen Silber aus der rothen Natrium-Verbindung hervorgeht, wird für beide auf eine analoge Consti-

tution mit Recht geschlossen werden dürfen. Da aber die für die Silber-Verbindung aufgestellte Formel unbezweifel richtig ist, so darf auch die Zulässigkeit des der Natrium-Verbindung erteilten formularischen Ausdrucks als erwiesen betrachtet werden.

16. Thalliumplatin-Sulfoplatinat.

Nicht minder leicht als durch Silber kann das Natrium in dem Dinatriumplatin-Sulfoplatinat durch Thallium ersetzt werden.

Man braucht nur die durch schnelles Auswaschen gereinigte Natrium-Verbindung mit einer im Ueberschuß anzuwendenden, verdünnten Auflösung von Thalliumsulfat zu versetzen, um die kupferrothen Krystallnadeln sich sofort in schwarzgraue verwandeln zu sehen. Diese sind die entsprechende Thallium-Verbindung.

Es ist zur Beschleunigung der Reaction rathsam, durch fleißiges Umrühren die Krystalle mit der überstehenden Flüssigkeit in möglichst vielseitige Berührung zu bringen. Diese Flüssigkeit muß auch, nachdem die Krystalle gleichmäßig schwarzgrau geworden sind, noch Thalliumsalz enthalten, was in einer kleinen Probe derselben durch Zusatz von Jodkalium leicht erkannt werden kann.

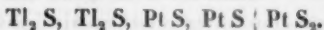
Die vollkommen ausgewaschenen und scharf getrockneten Krystalle ergaben bei der Analyse Folgendes:

- 1) 0,277 Grm. wurden an der Luft geröstet, so lange noch schweflige Säure auftrat. Der zusammengesinterte Rückstand, ein Gemenge von metallischem Platin und Thalliumsulfat, wurde bis zur Erschöpfung mit heißer verdünnter Schwefelsäure behandelt und aus der filtrirten Lösung durch Jodkalium des Thallium gefällt. Das bei 80° C. getrocknete Jodthallium wog 0,225 Grm. Das bei der Behandlung des Röstopproductes mit Schwefelsäure ungelöst gebliebene Platin wog 0,103 Grm.
- 2) 0,227 Grm. (derselben Bereitung), mit Kali und Salpeter geschmolzen, gaben 0,204 Grm. schwefelsaures Baryum.

3) 0,321 Grm. (einer anderen Bereitung) gaben 0,116 Grm.

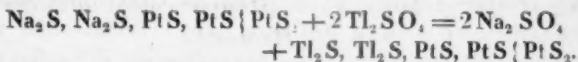
Platin und 0,262 Grm. Jodthallium.

Diese Zahlen führen zu der Formel



Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
4 Ti = 816,0	50,99 Proc.	50,07	—	50,28
3 Pt = 592,2	37,02 „	37,18	—	36,14
6 S = 192,0	11,99 „	—	12,33	—
<u>1600,2</u>	<u>100,00.</u>			

Die Bildung der Verbindung erfolgt also im Sinne der Zeichen:



Die Eigenschaften derselben sind folgende:

Pseudomorphosen nach Dinatriumplatin-Sulfoplatinat von stahlgrauer Farbe und mattem Glanz, bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig. Geben, an der Luft erhitzt, unter Ausgabe von schwefliger Säure und starkem Zusammensintern ein Gemenge von Thalliumsulfat und metallischem Platin. An kaltes Wasser treten sie nichts Lösliches ab, an verdünnte Salzsäure dagegen allmählich den ganzen Thalliumgehalt, ohne dass die geringste Entwicklung von Schwefelwasserstoff stattfindet. Diefes Verhalten ist also ganz entsprechend dem am Dinatriumplatin-Sulfoplatinat unter gleichen Umständen beobachteten.

Wie durch einwerthige, so kann das Natrium im Dinatriumplatin-Sulfoplatinat auch mit Leichtigkeit durch zweiwerthige Metalle ersetzt werden. Als solche lassen sich z. B. Eisen, Mangan, Cadmium, Kupfer, Blei und Quecksilber und zwar dadurch einführen, dass man das frisch bereitete und bei abgehaltener Luft ausgewaschene Dinatriumplatin-Sulfoplatinat mit der neutralen Lösung gewisser Salze jener Metalle im Ueberschufs versetzt und dieselbe einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur darauf wirken lässt. Die dabei entstehenden Verbindungen besitzen entweder eine

eisenschwarze oder stahlgraue oder licht bleigraue Farbe und sie bewahren sämmtlich noch die Form der ursprünglichen Natrium-Verbindung. Ich habe bisher nur einige derselben näher untersucht und behalte mir vor, in einer der folgenden Abhandlungen Specielleres darüber mitzutheilen.

Berlin, im November 1869.

(Fortsetzung in einem der nächsten Hefte.)

X. Untersuchung über Glimmercombinationen; von E. Reusch.

(Aus d. Monatsberichten d. Akad. Juli 1869.)

1. Wenn man eine gerade Anzahl dünner Plättchen zweiaxigen Glimmers in der Art über einander legt, daß die Hauptschnitte (Supplementarlinien) der Plättchen sich unter 90° abwechselnd kreuzen, so erhält man schon bei einer mäßigen Zahl von Kreuzungen ein Präparat, das sich nahe wie ein einaxiger Krystall verhält. Fallen die Glimmerhauptschnitte mit den gekreuzten Polarisationssebenen zusammen, so ist die Imitation vollständig; dreht man aber das Präparat in seiner Ebene, so bleiben zwar die Farberinge, aber die Arme des schwarzen Kreuzes hellen sich auf und nach einer Drehung um 45° bleibt nur im innersten Ring ein kurzarmiges Kreuz übrig. Nörremberg, von dem dieser Versuch stammt, wurde dazu durch die bekannten Arbeiten Senarmont's über Glimmer und Seignettesalz veranlaßt. Quenstedt's Mineralogie (2. Auflage S. 239) ist meines Wissens die einzige Schrift, in der dieser Versuch erwähnt wird. Uebrigens liefert Hr. Steeg in Homburg (No. 77 seines Katalogs von 1867) diese Präparate in ausgezeichnete Schönheit.

2. In letzter Zeit habe ich neue Glimmercombinationen versucht, durch welche die Wirkung rechts oder links drehender einaxiger Krystalle nachgeahmt werden sollte. Mit

Hölfe d
stellung

Auf
vorher
schnitte
halten
zweiaxi
möglich
mentarl
zusamm
Hälfte v
der Oro
genden
Fig. 2 z
geschich
auf die
gegeben
Man erl
bezeichn
Treppe
nach Li
mung d
Axe ste
sequenz
ein rec
aber an
gebräuch
halten.

Hölfe der untenstehenden Figuren will ich vorerst eine Vorstellung von diesen Combinationen geben.

Fig. 1.

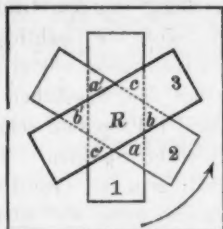
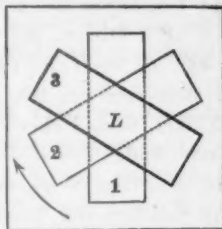


Fig. 2.



Auf zwei Glasplatten wurden Cartons geklebt, welche vorher je drei unter 60° sich schneidende rechtwinklige Ausschnitte zum Einlegen der länglichen Glimmerlamellen erhalten hatten. Die Lamellen selber stammten von einem zweiachsigem Glimmer von über 70° Axenwinkel; sie waren möglichst dünn und gleich dick, und in allen fiel die Supplementarlinie (der Hauptschnitt) mit der längeren Dimension zusammen. Angenommen man habe 48 Lamellen; die eine Hälfte wird nun verwendet um nach Fig. 1 die Lamellen in der Ordnung 1, 2, 3 zu einer von links nach rechts ansteigenden Treppe zu schichten; die andere Hälfte wird nach Fig. 2 zu einer von rechts nach links aufsteigenden Treppe geschichtet. Vor dem Auflegen einer neuen Lamelle wird auf die liegende ein Tropfen von dickflüssigem Kopalfirniss gegeben und die neu aufgelegte Lamelle leicht angedrückt. Man erhält so zwei Präparate, deren Lamellen in dem mit R bezeichneten Stück (Fig. 1), für einen Beobachter, der die Treppe von der Seite ansieht, nach Rechts, in L (Fig. 2) nach Links ansteigen. Der Botaniker, welcher zur Bestimmung der Windungsrichtung einer Schraube sich in deren Axe stellt, wird allerdings und vielleicht mit größerer Konsequenz das Stück R ein linksgewundenes, und das Stück L ein rechtsgewundenes nennen; im Folgenden werde ich aber an dem in der Technik und im gewöhnlichen Leben gebräuchlichen Begriff der rechten und linken Schraube festhalten.

Die Präparate *R* und *L* verhalten sich nun in der centralen regulär sechseckigen Ueberdeckung sehr nahe wie ein rechts oder linksdrehender Bergkrystall. Schon bei vier bis sechs Umgängen aus nicht übermäfsig dünnem Glimmer läfst sich beim Drehen des oberen Nicols die Drehrichtung bestimmen; im Nörrenberg'schen Instrument mit grossem Sehfeld sieht man das Ringsystem mit dem bläulichen Mittelkreuz und beim Ueberdecken beider Präparate sehr befriedigende Andeutungen der Airy'schen Spiralen.

Ganz dieselben Wirkungen erhält man mit zwei Präparaten, in welchen vier Lamellensysteme unter 45° zu einer rechten und linken Treppe geschichtet sind.

Die von mir zuerst hergestellten Präparate bestanden theils aus nicht sehr dünnen und nicht vollkommen gleich dicken Lamellen, theils war die Zahl der Umgänge eine kleine (3 bis 6); ich wandte mich daher an Hrn. Steeg und erhielt von demselben nach kurzer Zeit zwei Paare 60grädiger Präparate von überraschender Gröfse und außerordentlicher Schönheit, welche namentlich den Farbenwechsel bei Drehung des oberen Nicols in brillanter Weise zeigen. Das eine Paar besteht aus je 30 Lamellen von $\frac{1}{8}\lambda$, das andere gar aus je 36 Lamellen von noch geringerer Dicke. Das erste Paar giebt für rothes Licht eine Drehung von 150° , was einer Quarzdicke von etwa 8^{mm} entspricht.

Zum Beweis für die grofse Sicherheit und Kunstfertigkeit, mit welcher Hr. Steeg den Glimmer zu behandeln weifs, führe ich an, dafs die 72 Lamellen des zweiten Paares, 12^{mm} breit und 30^{mm} lang, aus derselben Tafel herausgeschnitten worden sind. Aus einer dünnen Tafel ($\frac{1}{8}\lambda$), die ich der besonderen Güte des Hrn. Steeg verdanke, habe ich später Präparate mit vier Lamellensystemen unter 45° hergestellt, welche die Airy'schen Spiralen gaben, während meine ersten Präparate zwar den Farbenwechsel beim Drehen des Nicols, beim Ueberdecken aber ein confuses Bild der Ringe zeigten.

Wenn im convergirenden Licht bei gekreuzten Polarisationssebenen eine solche Glimmercombination in ihrer Ebene

gedreh
des se
sieht n
fallend
schwar
paralle
des Ni

Ich
schafte
dafs m
tionsgl
ten ein
zufasse
welche
ner di

EB
tionem
binatio
Kalksp
gegebe
det u
in der
einaxi
analy

3.
gleich
ecks,
unter
bei d
Rech
lafst,
ger I
Wint
giebt
Licht
Dreh
natio

gedreht wird, so bleiben wohl die Ringe, aber die Arme des schwarzen Kreuzes erfahren Aenderungen; namentlich sieht man, wie an den Enden der in die Polarisationsebenen fallenden Durchmesser des innersten Rings abwechselnd schwarze Flecken ein- und austreten. Ebenso erfährt bei parallelem Licht die Färbung kleine Wechsel beim Drehen des Nicols, jedoch mehr in der Intensität, als im Farbton.

Ich habe gefunden, daß man einem Quarze diese Eigenschaften einer Glimmercombination dadurch ertheilen kann, daß man über und unter demselben je eine Achtelundulationsglimmerplatte mit rechtwinklich gekreuzten Hauptschnitten einschaltet. Die Glimmercombinationen sind daher aufzufassen als elliptisch rechts und links polarisirende Medien, welche sich dem Quarz wohl um so mehr nähern, je dünner die Lamellen und je größer die Zahl der Umgänge.

Ebenso lassen sich die unter (1) besprochenen Modificationen des schwarzen Kreuzes der Nörremberg'schen Combination dadurch an einer zur Axe senkrecht geschnittenen Kalkspathplatte hervorbringen, daß man dieselbe in der angegebenen Weise mit den Achtelundulationsplatten verbindet und das Ganze in seiner Ebene dreht; man hat daher in der Glimmercombination die Erscheinung, wie wenn ein einaxiger nicht drehender Krystall elliptisch polarisirt und analysirt würde.

3. Beim Schichten der Lamellen unter 60° ergeben sich gleichseitige Dreiecke auf den Seiten des centralen Sechsecks, in welchen nur zwei Lamellensysteme sich abwechselnd unter 60° kreuzen. Man überzeugt sich leicht, daß es sich bei diesen Dreiecken, je nach ihrer Lage, um elliptische Rechts- oder Linksdrehung handelt. Dieß hat mich veranlaßt, zunächst die Combination zweier Platten von beliebiger Dicke, deren Hauptschnitte einen von 90° verschiedenen Winkel bilden, zu untersuchen. Eine solche Combination giebt im Allgemeinen rechts oder links elliptisch polarisirtes Licht, d. h. es gelingt beim Drehen des oberen Nicols eine Drehrichtung zu bestimmen, aber beim Drehen der Combination in ihrer Ebene ändert sich die Intensität und wohl

auch die Nüance der Farbe. Der Versuch gelingt sowohl mit zwei beliebigen Glimmer- als Gypsplatten, oder bei Combinirung von Glimmer mit Gyps, wenn nur deren Farben keiner zu hohen Ordnung angehören.

Fig. 3.



Fig. 4.



Im Folgenden beschäftige ich mich blos mit *Glimmertafeln von gleicher Dicke*. Zwei solche Tafeln, in welchen wie früher die längere Dimension dem Hauptschnitt entspreche, können nun entweder zu einer *rechten Stufe A* (Fig. 3) oder zu einer *linken Stufe B* (Fig. 4) zusammengelegt werden. Zwei solche Stufen haben jedenfalls entgegengesetzte optische Drehung, aber der Sinn der Drehung ist durch die Dicke der Platten mit bestimmt. Zeigen z. B. die Platten ein Grün zweiter Ordnung, so giebt die rechte Stufe A auch Rechtsdrehung; bei Platten, welche ein Gelb erster Ordnung zeigen, ist es umgekehrt. Der Winkel der Hauptschnitte ist ohne Einfluss auf die Drehrichtung, nur muß er von 0° und 90° gehörig abweichen. Legt man zwei z. B. 60° grädige Stufen A und B mit parallelen Hauptschnitten über einander, so bleibt immer eine Drehung im Sinne der oben liegenden Stufe. Kreuzt man die Stufen rechtwinklich, so findet in der mittleren Ueberdeckung keinerlei Wirkung statt, was auch das Azimut der Stufenverbindung seyn mag; die zwei Arme des Sternkreuzes, welches aus der Ueberdeckung der Platten verschiedener Stufen entsteht, haben entgegengesetzte Drehung.

Von größerem Interesse ist aber der Fall, daß viele gleiche Stufen aus sehr dünnen Glimmerlamellen zu einer

rechten
Fall d
Hiern
binati
zwei d
tere z
wie d
Regel
Sterns
mellen
So
liche
Ueber
menta
Glimm
als de
beln d
Comb
fällt s
die in
Di
Annäh
ahmen
mit r
schalte
jenen
Licht
schnitt
quadr
Achtel
an ein
beschr
Verbin
glimm
des Q
4.
Glimm

rechten oder linken Stufensäule geschichtet sind: in diesem Fall dreht die rechte Stufensäule rechts, die linke links. Hiermit begreift man sofort z. B. bei der 60grädigen Combination Fig. 1 die Wirkungen der Dreiecke a, b, c ; die zwei ersten gehören zu einer rechten Stufensäule, das letztere zu einer linken. Die Dreiecke a', b', c' wirken natürlich wie die gegenüberliegenden gleicharmigen. Mit derselben Regel bestimmen sich die Drehrichtungen in den äußeren Sternspitzen bei der 45grädigen Combination von vier Lamellensystemen.

Solche Stufensäulen zeigen noch eine andere Eigenthümlichkeit: im convergirenden Lichte sieht man durch die Ueberdeckung ein zweiaxiges Ringsystem, dessen Supplementarlinie den spitzigen Winkel der Hauptschnitte der Glimmerlamellen halbt und dessen Axenwinkel kleiner ist als der des angewandten Glimmers. Die schwarzen Hyperbeln erscheinen jedoch nur, wenn die Supplementarlinie des Combinationsglimmers mit den Polarisationssebenen 45° macht; fällt sie mit der einen oder andern zusammen, so enthalten die innersten Ringe nur schwarze Tupfen.

Die Wirkung einer Stufensäule läßt sich mit ziemlicher Annäherung an einer dicken Glimmerplatte dadurch nachahmen, daß man sie zwischen zwei Achtelundulationsplatten mit rechtwinklig gekreuzten Hauptschnitten in der Art einschaltet, daß der Hauptschnitt der Glimmerplatte 45° mit jenen macht; und zwar hat diese Combination im parallelen Licht verschiedene Drehrichtung, je nachdem der Hauptschnitt der Platte das eine oder andere Paar der Scheitelquadranten halbt, welche durch die Hauptschnitte der Achtelundulationsplatten gebildet werden. Es erinnert dies an eine von J. Müller (Lehrb. d. Physik, 7. Aufl., I, S. 906) beschriebene Anordnung, bei welcher durch eine analoge Verbindung einer Gypsplatte mit zwei Viertelundulationsglimmerplatten, wenigstens im parallelen Licht die Wirkung des Quarzes nachgeahmt wird.

4. Die optischen Wirkungen der bisher besprochenen Glimmercombination lassen eine mathematische Behandlung

zu, welche für die Erscheinungen in parallelem Licht vor-
ausichtlich mit viel geringerer Schwierigkeit, als für die im
convergirenden Licht verbunden seyn wird. Vielleicht fin-
det sich ein tüchtiger Rechner veranlaßt, diese wohl nicht
ganz undankbare Aufgabe anzufassen.

Ob diese Combinationen dazu angethan sind, uns Auf-
schluß oder wenigstens Andeutungen über den Verband
der mit Circularpolarisation begabten Moleküle zu geben,
das wird die Zukunft lehren. Vor der Hand weiß ich in
dieser Beziehung nur eine schwache Analogie und einige
Vermuthungen beizubringen, die ich der Nachsicht der Fach-
männer empfehlen möchte.

In einer früheren Mittheilung über die sogenannte La-
mellarpolarisation des Alauns¹⁾ habe ich nachzuweisen ver-
sucht, daß es sich hier um eine schwache Doppelbrechung
in Folge innerer Spannungen handle, die man sich in den
Octaëderflächen in der Art wirksam zu denken habe, daß
die optische Elasticität in diesen Flächen nach allen Rich-
tungen gleich, aber kleiner als senkrecht sey. Ferner habe
ich gezeigt, wie die Wirkung eines optisch activen Alaun-
octaëders oder eines Präparats daraus nach zwei parallelen
Würfelflächen, in den vier distincten Quadranten durch vier
dünne Glimmerplättchen vollständig nachgeahmt werden kann.
Bei diesem Glimmerpräparate kommen aber keine Ueber-
deckungen vor, während der Nerv der neuen Präparate eben
in den Ueberdeckungen liegt. Es entsteht daher umgekehrt
die Frage nach derjenigen Krystallstructur, welche einer
Glimmercombination mit Ueberdeckungen entspricht.

Ein nahe liegender Gedanke ist nun wohl folgender: im
idealen activen Alaunoctaëder reichen die irgend einer Oc-
taëderfläche parallelen Spannungsebenen nur bis an die drei
rechtwinklichen Axenebenen heran; es ist aber auch denkbar,
daß in einem Krystall die durch innere Spannungen und
Contractionen herbeigeführte Störung der ursprünglichen
Structur, sich auf eine oder mehrere von einander verschie-
dene, gegen die Richtung des durchgehenden Lichtes ge-

1) Ann. Bd. 132 (1867) S. 618.

neigt
den
Nur
Krys
factie
die S
Hand
In
gehen
Alaun
müsse
die d
(Leu
polar
Resu
bund
recht
binati
aufse
ein E
D
dem
Von
tur d
versip
Aequ
chen
treten
ebene
nung
Ersch
zes in
D
wohl
durch
chen
Halb

neigte Spannungsebenen werde zurückführen lassen, welche den ganzen Krystall je in constanter Richtung durchsetzen. Nun wissen wir zwar sehr Weniges über die normale Krystallstructur und folglich noch viel weniger über die factisch vorhandenen Störungen derselben; will man daher die Sache überhaupt anfassen, so sieht man sich vor der Hand auf einige instinctmäßige Vermuthungen beschränkt.

Im regulären System ist der Fall einzelner nicht durchgehender Spannungsebenen in dem Octaëder des activen Alaunoctaëders verwirklicht. Die optischen Erscheinungen müssen verwickelter werden, wenn andere Flächen, z. B. die des Leucitoëders als einzelne Spannungsflächen auftreten (Leucit, Analcim?). Die von Marbach entdeckte Circularpolarisation des chlorsauren Natrons ist möglicherweise das Resultat von Spannungen nach den Dodekaëderflächen, verbunden mit secundären Spannungen nach den Flächen des rechten oder linken Tetraëders; die 45grädige Glimmercombination von vier Lamellensystemen giebt vielleicht, bei außerordentlich schwacher Wirkung der einzelnen Umgänge, ein Bild hieran.

Dieselbe Glimmercombination entspricht vielleicht auch dem Falle der Circularpolarisation im quadratischen System. Von den vier Lamellensystemen würden 1 und 3 die Structur des einaxigen nicht drehenden Krystalls einigermassen versinnlichen; die Lamellensysteme 2 und 4 wären das Aequivalent von durchgehenden Spannungen nach den Flächen des rechten oder linken Hemiocäders. — Das Auftreten einer einzelnen gegen die Axe geneigten Spannungsebene, oder die ungleiche Intensität der einzelnen Spannungen müßte sich durch zweiaxigen Habitus der optischen Erscheinungen kund thun (Dislocation des schwarzen Kreuzes im Beryll, gelben Blutlaugensalz usw.).

Die Circularpolarisation im rhomboëdrischen System ist wohl das Resultat von drei gegen die Axe gleich geneigten durchgehenden Spannungsebenen, welche vielleicht den Flächen des einen oder andern der zwei zusammengehörigen Halbskalenoëder folgen. Der Gedanke an die Möglichkeit

solcher innerer Spannungen liegt wohl bei keiner Substanz so nahe, wie bei der Kieselerde. Sind die drei Spannungen vollkommen gleichwerthig, so hätte man die normale rechts oder links drehende Wirkung des Quarzes; fallen alle drei Spannungen fort, oder gleichen sich dieselben gegenseitig aus, so bliebe, wie man dies an vielen Amethysten stellenweise beobachtet, die rein einaxige Wirkung ohne Rotation. Noch bleibt aber die Möglichkeit, daß nach Umständen jene drei Spannungen von ungleicher Intensität sind, oder sich auf zwei reduciren, und dann hätte man die an manchen Quarzen so prägnant auftretende zweiaxige elliptische rechts oder links drehende Polarisation, wie man sie an den oben besprochenen Stufensäulen, oder an Präparaten beobachtet, an welchen absichtlich eins der drei Lamellensysteme aus etwas dickerem oder dünnerem Glimmer besteht.

In Betreff der mannigfaltigen Erscheinungen am Quarz und Amethyst erlaube ich mir auf die reichhaltigen und wohlgeordneten Beobachtungen von Dove in seiner Farbenlehre (S. 247—260) zu verweisen.

Zum Schluß bemerke ich noch, daß die Kenntniß der Wirkungen der Glimmercombinationen auch von einem Werth seyn dürfte für das Verständniß gewisser Erscheinungen am Glimmer selber. Die Wandlungen des Ring-systems bei Zwillingen, so wie die oft sehr erheblichen Aenderungen im Winkel der optischen Axen an demselben Stücke begreifen sich einigermaassen, wenn man regelmäßige Verwachsungen und Durchdringungen verschiedener Individuen annimmt. Die Kenntniß dieser Erscheinungen verdanke ich zum größten Theil den Mittheilungen und vielfachen gütigen Glimmersendungen von G. Rose, und diese waren es auch, welche für mich ursprünglich die Veranlassung zur Herstellung der neuen Glimmercombinationen geworden sind.

Tübingen, den 29. Juni 1869.

Zusatz.

Aus zuverlässiger Quelle habe ich erfahren, daß von einigen Physikern behauptet worden ist, der Nachweis der Drehung bei geschichteten Glimmerlamellen rühre von Nörremberg her. Ich erlaube mir nun zu erklären, daß unter den Präparaten Nörremberg's, welche zu gleichen Theilen in die hiesige Sammlung und in die der polyt. Schule zu Stuttgart übergegangen sind, nur rechtwinkliche Combinationen vorkommen. Die durch 60grädige Combinationen bewirkte Rechts- und Linksdrehung habe ich in der Pfingstwoche dieses Jahres durch selbständige Versuche gefunden und sobald ich des Resultats ganz sicher war, Hrn. Steeg in Homburg um Herstellung derartiger Präparate gebeten; ein Wunsch, dem derselbe in der oben angegebenen ausgezeichneten Weise nachgekommen ist. — Zur Bekräftigung dieser meiner Behauptungen mögen zwei Documente dienen, die Hr. Prof. Poggendorff etwaigen Zweiflern vorzuweisen die Güte haben wird.

Tübingen, 24. Oct. 1869.

E. Reusch.

Zusatz des Herausgebers.

Die beiden Documente, von denen hier die Rede ist sind: ein Attest des Hrn. Prof. Zech und ein Brief des Optikers Hrn. W. Steeg.

In dem ersteren heißt es schließlich:

— Der Unterzeichnete ist sonach und dann noch insbesondere wegen seines häufigen Verkehrs mit Nörremberg von 1854 bis 1862 berechtigt und befähigt, auszusprechen, daß Nörremberg nie andere Glimmercombinationen gemacht hat, als rechtwinklige. Im hiesigen physikalischen Kabinet befindet sich kein einziges Präparat von Nörremberg, bei welchem zwei Glimmerblättchen unter einem andern Winkel, als einem rechten, gekreuzt wären, insbesondere keines, das eine Drehung der Polarisationssebene zeigt.

Stuttgart, 20. Oct. 1869.

Prof. Dr. Zech.

Und der Brief des letzteren sagt:

* — Hierzu erlaube ich mir zu bemerken, daß ich bestimmt weiß, daß Nörremberg derartige *circular polarisirende* Präparate nie dargestellt hat. Ich habe mit demselben viel verkehrt und seine ganze Sammlung gesehen.

Seine derartigen Glimmerpräparate waren nur in *rechten Winkeln* gekreuzt, um Sénarmont's Hypothese als richtig zu beweisen, daß man aus dünnen Lamellen von zweiaxigem Glimmer einen einaxigen Körper etwa wie Kalkspath herstellen kann.

Die geniale Idee des Kreuzens der Glimmer-Lamellen in Winkeln von 60° , also im hexagonalen Sinne, ging aber zuerst und ganz allein von Prof. Reusch aus, wie aus dessen Briefe an mich vom 16. Mai ersichtlich ist.

Die Sache hat mich so interessirt, weil ich früher schon ähnliche Versuche gemacht hatte, welche mir aber nicht gelungen waren. Gerade die Kreuzung im Winkel von 60° hat das glückliche Resultat herbeigeführt. Dieses Verdienst gebührt Hrn. Prof. Reusch und es ist Unrecht, wenn es ihm von anderer Seite streitig gemacht werden sollte.

Homburg v. d. Höhe den 21. Oct. 1869.

Wilhelm Steeg.

XI. Ueber gleichzeitige gesonderte Wahrnehmung des Grundtons und eines Obertons; von C. B. Greifs.

Wie man die Obertöne des Grundtons einer gespannten Saite zur Wahrnehmung bringen könne, hat Tyndall gezeigt. Man braucht nur die Saite als Ganzes in Schwingung zu versetzen, und sie dann mit einem Haarpinsel in ihrer Mitte, einem Drittel, Viertel, Fünftel usw. ihrer Länge zu berühren, so wird der erste, zweite, dritte, vierte usw.

Oberton gehört, während der Grundton selbst durch die Berührung weiter zu tönen verhindert wird. Für den Unterricht viel belehrender würde dieser schöne Versuch seyn, wenn man mittelst desselben noch nachweisen könnte, daß die als Ganzes schwingende Saite die genannten Töne auch gleichzeitig ertönen läßt. Der Tyndall'sche Versuch kann dieß aber nicht leisten, weil durch die Berührung die den Grundton bedingenden Schwingungen aufgehoben werden, und dadurch der Grundton selbst zum Verstummen gebracht wird. Der Grund, warum im Klange des Grundtons die Obertöne nicht gesondert von uns aufgefaßt werden, sondern ihr Vorhandenseyn für uns nur dadurch bekunden, daß sie dem Grundtone eine gewisse Klangfarbe ertheilen, ist bekanntlich die weit überwiegende Intensität des Grundtons im Verhältniß zur Stärke der Obertöne. Sollen nun Grundton und Oberton gleichzeitig und gesondert gehört werden, so wird man demnach seinen Zweck erreichen müssen, wenn man die Intensität des Grundtons möglichst abschwächt, dagegen diejenige des Obertons auf ihr Maximum bringt. Die Intensität eines Tons ist aber durch die Amplitude der ihn erzeugenden Schwingungen bedingt, und diese letztere hat unter sonst gleichen Umständen ihren größten Werth, wenn die Schwingungen in einem Schwingungsbauche erregt werden, während sie desto mehr abnimmt, in je größerer Nähe von einem Schwingungsknoten die Erregung der Schwingungen stattfindet. Giebt es also an einem zum Tönen geeigneten Körper eine Stelle, welche für den Grundton einem Knotenpunkte nahe liegt, dagegen für einen der Obertöne einen Schwingungsbauch repräsentirt, so muß der Zweck, den Grundton und Oberton gleichzeitig gesondert zu hören, erreicht werden. Man kann dazu sehr gut eine Stimmgabel auf einem Resonanzkasten verwenden. Die Stimmgabel hat für ihren Grundton in der Nähe der Biegung auf jeder Zinke eine Knotenlinie, die freien Enden der Zinken sind Schwingungsbauche. Für den ersten Oberton tritt in der Nähe des freien Endes auf jeder Zinke noch eine Knotenlinie hinzu. Während man die

Gabeln, um ihren Grundton zur Wahrnehmung zu bringen, an einem freien Ende mit dem Bogen bestreicht, braucht man sie nur etwa in der Mitte einer Zinke anzustreichen, um ihren Grundton und ersten Oberton gleichzeitig gesondert zu vernehmen. Der Grundton verhallt wegen der Schwäche der Schwingungen in wenigen Secunden, der Oberton aber dauert in bedeutender Stärke noch längere Zeit an. Der Versuch ist für den Unterricht auch noch insofern von Interesse, als er zeigt, daß eine Stimmgabel andere Obertöne hat, als eine gespannte Saite, und daß das Intervall zwischen Grundton und dem ersten Oberton bei ersterer weit größer ist, als bei letzterer.

XII. *Erwiderung an Hrn. Dr. Mohr; von Dr. A. von Lasaulx.*

Daß die von mir in Bd. 136, S. 509 dieser Annalen gemachte Mittheilung über die spec. Gew. basaltischer Laven allerdings gründlich mißverstanden werden kann, zeigt die Erwiderung des Hrn. Dr. Mohr, Bd. 138, S. 330. Die von Demselben vorgebrachten Einwürfe, die zum größten Theile schon an andern Orten fast zum Ueberdruß discutirt und widerlegt wurden, bekunden, abgesehen von factischen Unrichtigkeiten, auch dieses Mal wieder einen solchen Mangel geognostischen Verständnisses und petrographischer Kenntnisse, daß ich diese Annalen unmöglich mit einer in's Einzelne gehenden Berichtigung überbürden kann. Um so weniger sehe ich mich dazu veranlaßt, als Dr. Mohr unterdessen selbst seine Ansichten über die Entstehung des Basaltes, die doch der Kern der Sache ist, wesentlich geändert hat. Im Verlaufe einer Discussion, die sich auf der 43. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Innsbruck an einen Vortrag des Hrn. Dr. Mohr knüpfte, wo Prof.

C. Vo
Unhalt
Grün
suchten
der Ba
oder d
lichste
sen se
dings
gegebe
Standp
nicht
jetzt d
gedrun
Zeolith
Produkt
scheint
der G
tisch z
aber m
Dr. M
chen v
er An
Zeit d
bildung
basaltis
aber v
Rede i
wie si
theilen
Wenn
nur m
nicht
stischer
Unters
Werth
Pogge

C. Vogt, Prof. Sandberger und ich selbst ihn von der Unhaltbarkeit der von ihm vorgebrachten chem. und physik. Gründe gegen die Eruptivität des Basaltes zu überzeugen suchten, gab er endlich in so weit nach, daß er zugestand: der Basalt könne nicht anders als durch nasse Metamorphose oder durch Diffusion (?) entstanden seyn. Seiner ursprünglichen Entstehung nach möge er dann auch eruptiv gewesen seyn. (Tageblatt der Versammlung S. 143, wo allerdings die Discussion nur sehr spärlich und ungenau wiedergegeben.) Damit stellt sich Dr. Mohr fast auf denselben Standpunkt wie die übrigen Geologen. Auch diese denken nicht im Entferntesten daran, daß die Basalte so, wie sie jetzt der petrographischen Untersuchung sich bieten, hervorgegedrungen seyen. Die in Basalten und Laven sich findenden Zeolithe und der kohlensaure Kalk sind metamorphische Produkte. Daß auch in Laven diese Mineralien vorkommen, scheint Hr. Mohr immer noch nicht zu wissen. Wenn also, der Genesis nach, Basalte und Laven als vollkommen identisch zu erachten sind, trennen sie sich jetzt petrographisch aber nicht ohne stufenweise Uebergänge, die gerade Hrn. Dr. Mohr. der petrographische Unterschiede nicht zu machen versteht, vielfach zu den Verwechslungen führen, die er Andern zumuthet. Nur die Zeit und die im Laufe der Zeit durch Metamorphose vollzogene Umbildung und Neubildung in den Laven hat daher die Unterschiede zwischen basaltischen Laven und echten Basalten herbeigeführt. Wenn aber von der ursprünglichen Entstehung dieser Gesteine die Rede ist, muß man unbedingt sagen, daß sie identisch sind, wie sie auch identisch sind in ihren wesentlichen Gemengtheilen und nur in Accessorien von einander abweichen. Wenn Hr. Dr. Mohr gleich den übrigen Geologen nicht nur mit bloßen chemischen Kenntnissen, die er wahrlich nicht vor denselben voraus hat, sondern auch mit geognostischer Erfahrung, mineralogischen und petrographischen Untersuchungen, auf die er, weil sie ihm fremd sind, keinen Werth legt, an die Beantwortung geologischer Fragen ge-

gangen wäre, so würde er gewiß nicht erst nach so langem Sträuben richtigen Ansichten sich genähert haben.

XIII. Ueber die Wanderung des negativen Inductionslichtes im luftverdünnten Raum.

Vor Kurzem hat Hr. Seguin durch eine Spectral-Analyse gezeigt ¹⁾, daß das Verschwinden des blauen Lichtes an der negativen Elektrode des Inductoriums, wenn sie, wie die positive, in einem sehr dünnen Platindraht ausläuft und derselben sehr nahe steht, nur scheinbar ist, indem es bloß durch den Glanz des hellglühenden Drahtes verdeckt wird.

Es erinnert mich dieß an eine ältere Beobachtung von mir, die ich noch nicht in die Annalen aufgenommen habe, weil ich sie zu erweitern gedachte, woran ich aber bisher verhindert worden bin. Sie hat freilich nur das mit Hrn. Seguin's Beobachtung gemein, daß dabei die Elektroden einander sehr nahe standen.

Die Vorrichtung dazu war folgende, — heist es in den Monatsberichten der Akademie von 1861 S. 355.

Zwei sehr dünne Platindrähte ($\frac{1}{30}$ Mllm. Durchmesser) in horizontaler Lage dienten als Poldrähte. Der eine war 0,5 Zoll lang, der andere etwa 1,5 Zoll, und die abgewandten Enden beider waren befestigt zunächst an zwei dicken Platindrähten und dann, mittelst Schraubenklemmen, an noch dickeren Kupferdrähten, die senkrecht hinabgeführt waren, festgeschraubt in den Zuleitern des Extratellers der Luftpumpe, der die ganze Vorrichtung trug. Die einander zugekehrten Enden der dünnen Platindrähte hatten einen Abstand von nur *einem* Millimeter, und der längere dieser Drähte war, etwa einen Zoll von seinem freien Ende entfernt, einmal um den cylindrischen Behälter eines empfindlichen

1) *Compt. rend. T. 68, p. 1322*, Ebendaselbst S. 1554 nimmt Hr. Fernet diese Beobachtung für sich in Anspruch.

Thermo
eine G
zu kö
Nac
verknüp
Auf
safs, z
Erschei
lange, u
sich da
kurzen
Erschei
Mittel
etwa e
momete
Als
Luftdr
silber
an sein
immer
Folge
Thermo
hielt d
daß es
End
das Lie
dieses
Quecks
gene L
innerha
Bei
hinter
Platind
und de
so wie
nahm e
also na

Thermometers herumgeschlungen. Ueber das Ganze war eine Glasglocke gestülpt, um die Luft darunter verdünnen zu können.

Nachdem nun diese Vorrichtung mit der Inductionsrolle verknüpft worden, wurde Folgendes beobachtet.

Anfangs, als der Luftdruck noch seine volle Gröfse besafs, zeigten beide Drähte nur an ihrer Spitze eine Licht-Erscheinung, und der *negative* von ihnen, welcher eben der lange, um das Thermometer herumgeschlungene war, erwies sich dabei auf einer kurzen Strecke hellglühend, mit einem kurzen Schweif von blauem Licht dahinter. Diese artige Erscheinung, die schon bekannt ist, bietet das einfachste Mittel zur Erkennung der Pole dar. Dabei veränderte das etwa einen Zoll von der glühenden Spitze entfernte Thermometer seinen Stand durchaus nicht.

Als nun mit dem Evacuiren begonnen und dadurch der Luftdruck unter der Glocke allmählich auf 7 Zoll Quecksilber herabgebracht wurde, hörte der negative Draht auf an seiner Spitze zu glühen, und dafür überzog er sich in immer gröfserer Ausdehnung mit schön blauem Lichte. In Folge des kam dies blaue Licht immer näher an das Thermometer; aber solange es dasselbe nicht erreichte, behielt dies auch ziemlich unverändert seinen Stand. Kaum dafs es ein Paar Zehntelgrade stieg.

Endlich, bei weiterer Verdünnung, kam der Punkt, wo das Licht an das Thermometer herantrat, und nun begann dieses rasch zu steigen. Als, bei einem Druck von 1 Zoll Quecksilber, der ganze um das Thermometer herumgeschlungene Drahttheil wie ein blauer Faden erglänzte, stieg es innerhalb einer Minute um 20 Grad.

Bei fortgesetzter Auspumpung begannen nun auch die hinteren Theile der Drahtleitung blau zu leuchten, der dicke Platindraht, die Schraubenklemme, der dicke Kupferdraht und der massive Zuleiter am Boden des Extratellers. Aber so wie das Licht in dieser Richtung Fortschritte machte, nahm es, zugleich mit der Wärme, in der entgegengesetzten, also nach den Polspitzen hin, ab.

Bei 0,5 Zoll Druck betrug das Steigen des Thermometers, innerhalb einer Minute nicht mehr als $13^{\circ},5$, bei einer Lin. Druck nur noch 3° , und endlich bei 0,5 Lin. Druck sogar nur $0^{\circ},5$.

Bei dieser letzten Verdünnung, bei welcher die hinteren Theile der Drahtleitung ein strahlendes blaues Licht ausandten, war der vordere dünne Platindraht fast lichtlos zu nennen. Er war bloß wie mit einem phosphorescirenden Schimmer überzogen, und nur seine äußerste Spitze zeigte sich erhellt durch den positiven Lichtstrom, der von der Spitze des anderen Drahtes ausging.

Als ich nach einiger Zeit wiederum Luft in die Glocke liefs, traten natürlich die eben beschriebenen Erscheinungen in umgekehrter Ordnung auf, und als endlich der volle Luftdruck wieder hergestellt war, zeigte sich auch die ganze negative Drahtleitung dunkel, bis auf die vordere Spitze, die wie vorhin hellglühte.

Aus dieser Darstellung wird ersichtlich seyn, daß das Maximum sowohl der Wärme wie des Lichtes auf dem negativen Draht bei gesteigerter Luftverdünnung immer weiter von der Spitze des Drahtes abrückt, und daß man daher, wenn man den Wärme-Unterschied der Pole zweier Inductionsströme im luftverdünnten Raum vergleichen will, das Thermometer unbedingt an denselben oder an entsprechenden Punkten des negativen Draht anbringen muß. Beim positiven Pol scheint dies weniger nöthig zu seyn.

Poggendorff.

Namenregister

zum

Jahrgang 1869.

[Faint, illegible text covering the majority of the page, likely bleed-through from the reverse side.]

A
li

B
f
d
e
1
B
C
3
B
g
s
B
r
C
B
t
l
e
s
B
l
B
l

(Die Bände 136, 137, 138 sind durch VI, VII, VIII, bezeichnet.)

A.

Ångström, A. J., Spectr. d. Nordlichts VII, 161.

B.

Bauer, K. L., Ueber die Reduct. feiner Gewichtssätze u. d. Bestim. d. bei absolut. u. relativ. Gewichts-ermittlung auftretend. Fehler VII, 103 u. VIII, 327.

Bauer, M., Untersuch. über die Glimmer u. verwandte Min. VIII, 337.

Baumbauer, H., Ueb. d. Aetazifiguren u. d. Asterismus d. Doppelspathes VIII, 563.

Becker, E., Ueb. d. trigonale Pyramide § am Quarz v. Baveno VI, 626.

Bezold, W. v., Beitr. z. Gewitterkunde VI, 513. — Ueb. d. Verhalt. d. isolirend. Zwischenschicht e. Condensators VII, 223. — Versuche üb. Zerstreungsbilder VIII, 554.

Bleekrode, L., Expr. Untersuch. üb. d. Einfluss d. Wärme auf die elektromot. Kraft VIII, 571.

Boltzmann, L., Bemerkung zu Most's Neuem Beweis d. zweit.

Wärmegesetzes VII, 495. — Siehe Most

Buchner, O., Die Meteoriten in Sammlungen. Vierter Nachtr. VI, 437 u. VII, 176.

Buff, H., Versuche über d. Stofs d. Wasserstrahls VII, 497.

Burckhardt, F., Historische Notiz VI, 634. — Eine Relief-Erscheinung VII, 471.

C.

Christiansen, C., Elektr. Rotationsapparat VII, 490.

Church, A., Das Turacin, ein kupferhalt. thier. Farbstoff VII, 496.

Clausius, R., Zur Geschichte des Ozons VI, 102.

D.

Dehms, F., Ueber e. Reproduc. d. Siemens'schen Widerstandseinheit VI, 260 u. 373.

Des Cloiseaux, Ueb. das opt. Drehungsvermög. der Benzylkristalle VII, 629.

Dufour, L., Ueber Wärme-Entwickl. b. Explodiren d. Glathrühen VII, 640.

E.

- Edlund, E., Ueb. d. Construct. d. bei elektr. Entladungen angewandt. Galvanometer und üb. d. Gang d. Nebenströme durch d. elektr. Funken VI, 337. — Ueber d. Ursache d. von Peltier entdeckt. galvan. Abkühlungs- und Erwärmungs-Phänomene VII, 474.
 Erdmann, O. E., Erklär. d. Bahnen d. Bumerangs VII, 1.

F.

- Fizeau, H., Wärme-Ausdehn. verschiedn. einfacher Körper usw. VIII, 26.
 Fritzsche, K. J., Einfl. d. Kälte auf Zinn VI, 176.

G.

- Geissler, H., s. Vogelsang.
 Gerland, E., Prüf. d. Werthe d. elektromotor. Kräfte zw. Wasser u. einig. Metallen mittelst d. galvan. Polarisation VII, 552.
 Graham, Th., Ueb. d. Verhalten d. Wasserstoffs z. Palladium VI, 317. — Neue Beob. über d. Hydrogenium VIII, 49.
 Greiff, C. B., Ueb. gleichzeitige gesonderte Wahrnehm. d. Grundtons u. eines Obertons VIII, 638.
 Groth, P., Ueb. d. Isodimorphie d. arsenigen u. d. antimonig. Säure VII, 414. — Ueb. Krystallf. und Circularpolarisat. u. über den Zusammenhang beider beim Quarz u. überjodsaur. Natrium VII, 433. — Ueber d. krystallisirt. Kainit von Stassfurt VII, 442.

H.

- Herwig, H., Untersuch. üb. das Verhalt. d. Dämpfe gegen d. Mariotte'sche u. Gay-Lussac'sche Gesetz VII, 19 u. 592.

Hessel, Ueb. einige Eisenkies-Zwillinge, VII, 536.

Hirschwald, J., Ueb. d. auf den Flächen u. Schläffläch. d. Quarze künstl. hervorgebracht. u. natürl. regelmäsig. Vertiefungen VII, 548.
 Hittorf, W., Ueb. d. Elektricitätsleitung der Gase VI, 1 u. 197.

Hob, Th., Blitze ohne Donner VIII, 196.

Holtz, W., Zwei ältere Influenzmaschinen in neuer Gestalt VI, 171.

Huggins, W., Beschreib. e. Hand-Spectroskops VI, 167. — Ueb. d. Wärme d. Sterne VIII, 45.

J.

Jochmann, E., Ueber eine von Quincke beobachtete Beugungs-Erschein. u. üb. d. Phasenänder. d. Lichtstrahlen b. total. u. metall. Reflex. VI, 561.

Jamin, Neuer Polarisator VII, 174.

K.

Kämmerer, H., Studium über d. Sauerstoffverbindung. d. Halogene VIII, 390.

Knoblauch, H., Ueb. d. Durchgang d. strahl. Wärme durch Sylvin VI, 66.

Knochenhauer, K. W., Versuche z. Theorie d. Leydener Flasche VIII, 11 u. 214.

Kobell, F. v., Ueb. d. Verhalt. d. Disthens im Staureskop u. d. dabei zu beobacht. nicht drehbaren Kreuze VI, 156.

Kohlrausch, F., Bestim. d. specif. Wärme der Luft b. constant. Volum mit d. Metallthermometer VI, 618. — Bestim. d. absolut. horizontal. Intensität d. Erdmagnetism. durch Strommessung VIII, 1. — Die erdmagnet. Elemente für Göttingen usw. VIII, 173. — Siehe Kurz.

Kohlrausch, F. u. Nippoldt, W. A., Ueb. d. Gültigk. d. Ohm'schen Gesetzes für Elektrolyte u. eine numer. Bestim. d. Leitungswiderst. d. verdünnt. Schwefels. durch alternirende Ströme VIII, 280 u. 370.

Kosmann, B., Ueb. d. Form. u. Constitut. d. Puddelschlacken vom Stahlwerk *Hombourg-haute* VII, 136.

Krebs, G., Versuche üb. Siedverzögerung; zweiter Aufsatz VI, 144. — Do. dritter Aufsatz VIII, 439.

Kreiners, P., Ueber d. Affinität d. Wassers zu d. unzerlegbaren Körpern VI, 123.

Kundt, A., Ueb. eine noch nicht beobachtete elektr. Staubfigur VI, 612. — Ueber die Schwingg. der Luftplatten VII, 456. — Siehe Vierth.

Kurz, A., Ueber Kohlrausch's Bestimm. d. spec. Wärme d. Luft VIII, 333

L.

Lang, V. v., Ueb. d. Zusammenhang d. Circularpolarisat. mit d. hemiödr. Hemisymmetrie VII, 447.

Lasaulx, A. v., Ueber die specif. Gewichte basalt. Laven VI, 509. — Erwiderung an Hrn. Dr. Mohr VIII, 641. — Siehe Mohr.

Listing, J. L., Vorschlag z. ferneren Vervollkommn. d. Mikrosk. auf e. abgeändert. Wege VI, 467 u. 473. — Bestimm. d. Dispersion d. Glycerins VII, 487.

Lütge, R., Ueb. d. Einfluss mechan. Veränderung. auf d. magnet. Drehungsfähigkeit einiger Substanzen VII, 271. — Ueber d. Ausbreit. d. Flüssigkeiten auf einander VII, 362.

M.

Magnus, G., Ueb. d. Erlangen e. schönen Patina auf Bronzen in

großen Städten VI, 480. — Ueb. d. Reflexion d. Wärme an der Oberfläche von Flussspath u. andern Körpern VIII, 174. — Ueb. Emission u. Absorption der bei niedr. Temperaturen ausgestrahlt. Wärme VIII, 333.

Mascaret, Ueb. d. Sichtbark. d. ultra-violetten Strahlen VII, 163.

Mendelejeff, D., Ueb. d. Verbindd. d. Alkohols mit dem Wasser VIII, 103 und 230.

Mensbrugghe, G. v. d., Ueb. d. oberflächl. Spannung d. Flüssigk. VIII, 323.

Meyer, O. E., Weitere Bemerkk. z. Erklär. d. Versuche von Stewart u. Toit üb. d. Erwärmung rotirend. Scheiben im Vacuo VI, 330.

Mohr, F., Ueber d. specif. Gew. basalt. Laven VIII, 330. — Siehe Lasaulx.

Morren, Ueb. d. im Sonnenlicht beim Durchgang durch Chlor erzeugte Absorptionslinien VII, 165.

Most, R., Ueb. d. Richtung der Pole z. magnet. Vertheilungcurve VI, 137. — Einfacher Beweis d. zweiten Wärmegesetzes VI, 140. Entgegnung auf d. kritisch. Bemerkk. von L. Boltzmann VIII, 566.

Müller, J., Ein Vibrations-Chronoskop und Versuche mit demselben VI, 151. — Neue Form des Versuchs üb. d. Fernwirkung einzelner Magnetpole VI, 154.

Müller, W., Ueb. d. bei Reduct. d. Metalloxyde durch Wasserstoff erforderl. Temperatur u. üb. d. Verschiedenheit derselben bei verschiedenen Modificationen eines Oxyds VI, 51.

N.

Nippoldt, W. A., siehe Kohlrausch, F.

Nordenskjöld, A. E., Ueber d. Einfluss d. Temperatur auf d. Fähigkeit. d. Wassers, Salze aufzulösen

VI. 309. — Zusammensetz. d. Hydrofluocerits VI, 628. — Laxmanit, ein neues Mineral von Bere-sowk VII, 299.

P.

Paalzow, A., Ueb. d. galvan. Widerstand v. Flüssigkeiten VI, 489.
 Patry, E., Elektr. Polarisat. und Ungleichartigk. d. amalgam. Zink-Elekt. in schwefels. Zinkoxyd VI, 495.

Pepper, Monster-Inductions-Apparat VI, 636.

Petersen, Th., Ueb. d. Mineral. d. barytisch. Erzgänge von Wittichen VI, 499. — Ueber einige neue Antimon-Mineralen von Wolfach VII, 377.

Philipp, J., Ueb. d. Bildung u. einige React. d. Perjodate VII, 319.

Poggendorff, J. C., Vorläufige Notiz üb. e. paar anomale elektr. Erscheinungen VI, 174. — Phosphorescenz-Erregung VI, 336. — Ueber d. galvan. Verhalt. d. Palladiums, VI, 483. — Ueber die Wanderung d. negativ. Inductionslichtes im luftverdünnten Raum VIII, 642.

Q.

Quincke, G., Ueb. d. Entfernen, in welcher d. Molecularkräfte d. Capillarität noch wirksam sind VII, 402. — Ueb. d. Capillaritäts-Constanten geschmolzener chem. Verbindungen VIII, 141.

R.

Rammelsberg, C., Ueb. d. Verbindd. d. Tantals u. d. Niobs VI,

177 u. 352. — Ueb. d. Verhalt. d. jodsaur. u. überjodsaur. Salze in d. Hitze u. d. Bildung d. letzteren aus Jodüren durch Superoxyde VII, 305.

Rath, G. v., Mineralog. Mittheilungen: 29. Berichtig. d. Winkel d. Vivianitsystems VI, 405. — 30. Berichtig. d. chem. Formel des Kieselwismuths VI, 416. — 31. Bestimm. d. Krystallf. d. Atelestits VI, 422. — 32. Ueb. d. Labrador aus d. Nörödal VI, 424. — 33. Ueb. d. Boulangerit v. Silbersand VI, 430. — Ueb. e. neue krystallisirt. Legirung v. Zink u. Kadmium VI, 434. — 35. Die Zwillingsbildungen des Anorthits v. Vesuv VIII, 449. — 36. Oligoklas vom Vesuv VIII, 464. — 37. Wollastonit v. Vesuv VIII, 484. — 38. Krystall. Lössurstein v. Vesuv VIII, 491. — 39. Orthit v. Vesuv VIII, 492. — 40. Humitkryst. d. zweiten Systems v. Vesuv VIII, 515. — 41. Ein. neues Min. v. Laach, Amblystegit VIII, 529. — 42. Vielfache Zwillinge d. Feldspaths VIII, 537. — 43. Ueb. d. Meteorit v. Girgenti VIII, 541. — Ueb. d. Meteorit v. Krähenberg VII, 328. — Nochmals d. Labrador vom Nörödal, VIII, 171. — Ueb. d. Krystallformen v. Salzen einiger vom Phenol sich ableit. Sulfosäuren VIII, 550.

Reusch, E., Ueb. d. Körnerprobe am zweiaxig. Glimmer VI, 130 u. 632. — Die Körnerprobe am krystallisirt. Gyps VI, 135. — Untersuchung üb. Glimmercombination VIII, 628.

Riefs, P., Berichtig. gegen Edlund VII, 175. — Schwache elektrische Funken in Luft VII, 451.

Rose, G., Ueb. d. regelmäss. Verwachsungen d. verschiedn. Glimmerarten untereinander, so wie mit Pennin und Eisenglanz VIII, 177.

Rüdorff, T., Ueb. d. durch Auflösen v. Salzen zu erzielende Temperatur-Erniedr. VI, 275.

S.

- Salet, G., Untersuch. d. Schwefels mit d. Spectroskop VII, 171.
 Schnebeli, H., Ueb. d. Schallgeschwindigk. d. Luft i. Röhr. VI, 296.
 Schneider, R., Ueber eine neue Reihe krystallis. Platinverbind. VI, 105. — Ueb. neue Schwefelsalze VI, 460, VIII, 299 u. 604.
 Schröder, H., Untersuch. üb. d. Bedingungg., von welchen d. Entwick. von Gas- u. Dampfblasen abhängig ist usw. VII, 76.
 Schüller, J. H., Ueb. d. specif. Wärme von Salzlösungen VI, 70 u. 235.
 Schultz, C., Ueb. d. Erstarrungspunkt d. Bestandtheile flüssiger Mischungen VII, 247. — Ueb. d. Gefrierpunkt d. Wassers aus wässrig. Gasauflösungen u. d. Regeneration VII, 252.
 Schumacher, E., Versuche mit e. Holtz'schen Influenzmaschine zweiter Art VII, 493.
 Schwedolf, Ueb. d. Bedeut. d. Isolatoren in d. Electricitätslehre (Zweite Abhandl.) VII, 559.
 Seelhorst, G., Ueb. fluorescirende Flüssigkeiten in Geissler'schen Röhren VII, 167.
 Sinsteden, W., Ueb. d. Anwend. eines mit e. Drahtspirale armirten Stahlmagnets in d. elektrodynam. Maschine VII, 289. — Ueb. eine verbess. Einrichtung d. Leclanché'schen Elements u. e. neuer Selbstunterbrecher VII, 296. — Wie werden in d. elektromagnet. Motor die usw. die volle Wirk. d. Maschine hindernden Inductionsströme beseitigt? VII, 483.
 Sirks, J., Ueb. d. galvan. Widerstandsbestimm. VII, 156.
 Sohncke, L., Ueb. d. Cohäsion d. Steinsalzes in krystallograph. verschiedn. Richtungen VII, 177.
 Sorby, H. C., Ueb. d. Jargonium, ein in d. Zirconium vorkommende neue element. Substanz VIII, 58.
 Stewart, B. u. Tait, P. G., Ueb. d. Erwärm. einer Scheibe durch

rasche Rotation im Vacuo VI, 165.
 — Siehe Meyer, O. E.

T.

- Tait, P. G., siehe Stewart.
 Thomsen, J., Thermochemische Untersuchungen: I. Ueber Berthollet's Affinitätslehre VIII, 65. — II. Ueber die Wasserstoffsäuren d. Chlor, Brom, Jod, Fluor und Cyan VIII, 205. — III. Ueb. d. Säuren d. Schwefels u. Selens VIII, 495.
 Tshermak, G., Bemerkk. üb. d. chem. Constitution d. plagioklastischen Feldspäthe VIII, 162.

V.

- Vierordt, C., Beschreib. e. photometr. Methode z. Mess. u. Vergleich. d. Stärke d. farbig. Lichts VII, 200.
 Vierth, E. H., Ueber d. Schwingungen e. Luitplatte, welche denen e. festen Scheibe entsprechen VIII, 560.
 Villari, E., Ueb. d. transversal. Magnetism. d. Eisens u. d. Stahles VII, 569.
 Vogelsang, H. u. Geissler, G., Ueb. d. Natur d. Flüssigkeits-Einschlüsse in gewissen Mineralen VII, 56 u. 257.

W.

- Waltenhofen, A. v., Ueb. die Gräuzen d. Magnetisirbarkeit d. Eisens u. Stahls VII, 518.
 Warburg, E., Ueb. tönende Systeme VI, 89. — Bestimm. d. Schallgeschwindigk. in weichen Körpern VI, 285. — Ueb. d. Erwärm. fester Körper durch d. Tönen VII, 632.
 Weber, H., Vorschriften z. Construct. v. Galvanoskopen, welche

- d. Maximum d. Empfindlichk. besitzen VII, 121.
 Weber, W., Ueb. e. einfach. Ausspruch d. allgem. Grundgesetzes d. elektr. Wirk. VI, 485.
 Weinhold, A., Herstell. sensitiver Flammen VI, 333. — Ueb. e. vergleichbare Spectralskale VIII, 417.
 Weifs, Ch. E., Ueb. d. Meteorstein v. Krähenberg VII, 617.
 Witte, Ueb. d. specif. Wärme d. Luft bei constantem Volum VIII, 155.
 Wüllner, A., Ueb. d. Spectra einiger Gase bei hohem Druck VII, 337.

Z.

- Zirkel, F., Leucitgesteine i. Erzgebirge VI, 544.
 Zöllner, F., Beobh. v. Protuberanzen d. Sonne VII, 624. — Ueb. e. neues Spectroskop, nebst Beiträgen z. Spectralanalyse d. Gestirne VIII, 32.

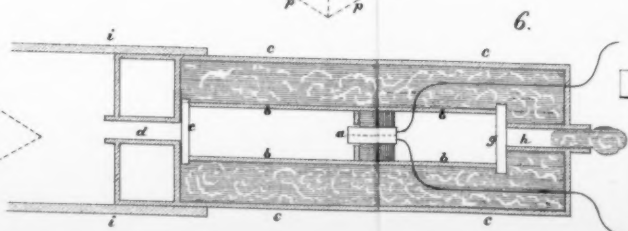
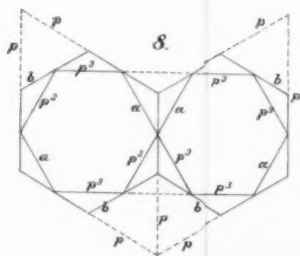
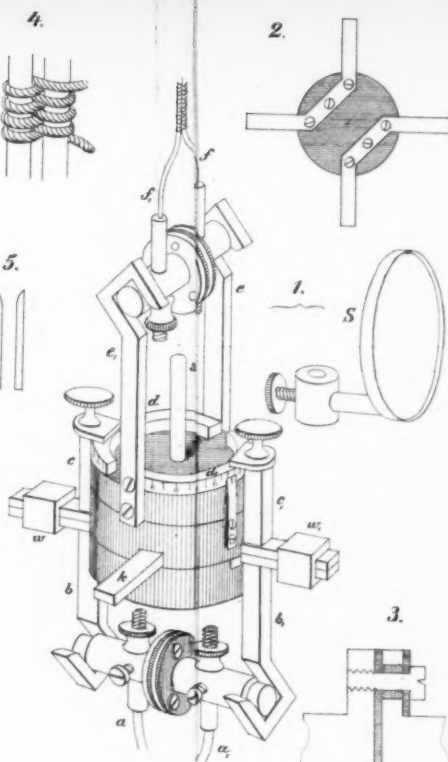
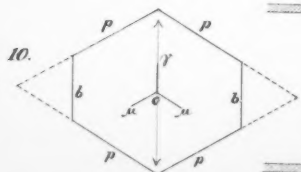
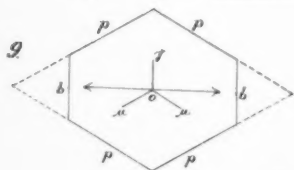
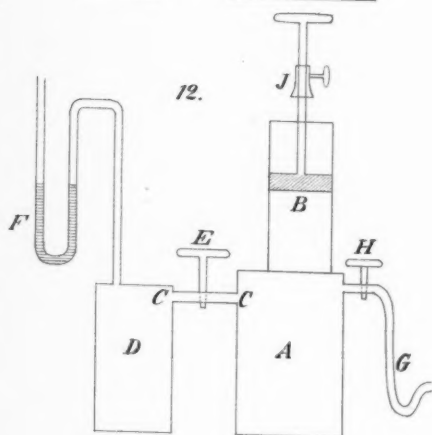
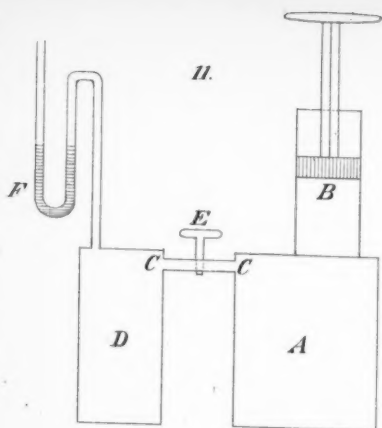
1.

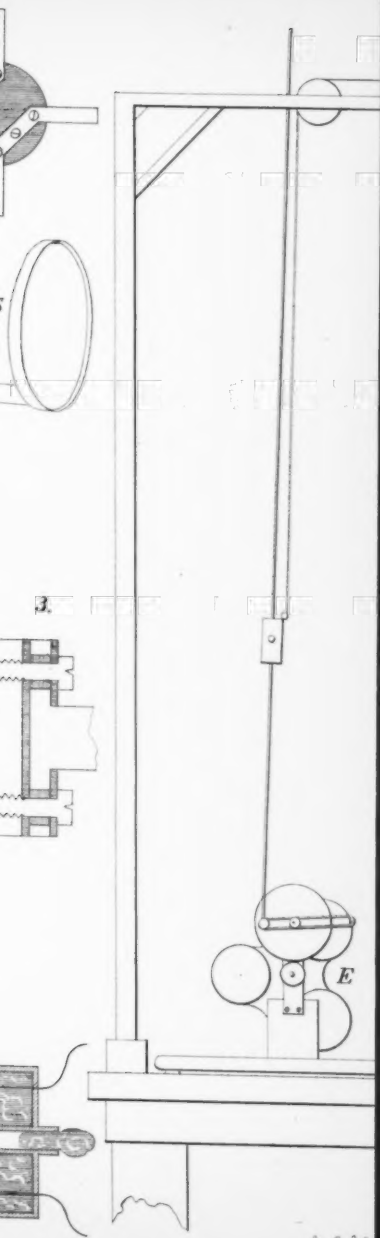
2.

3.

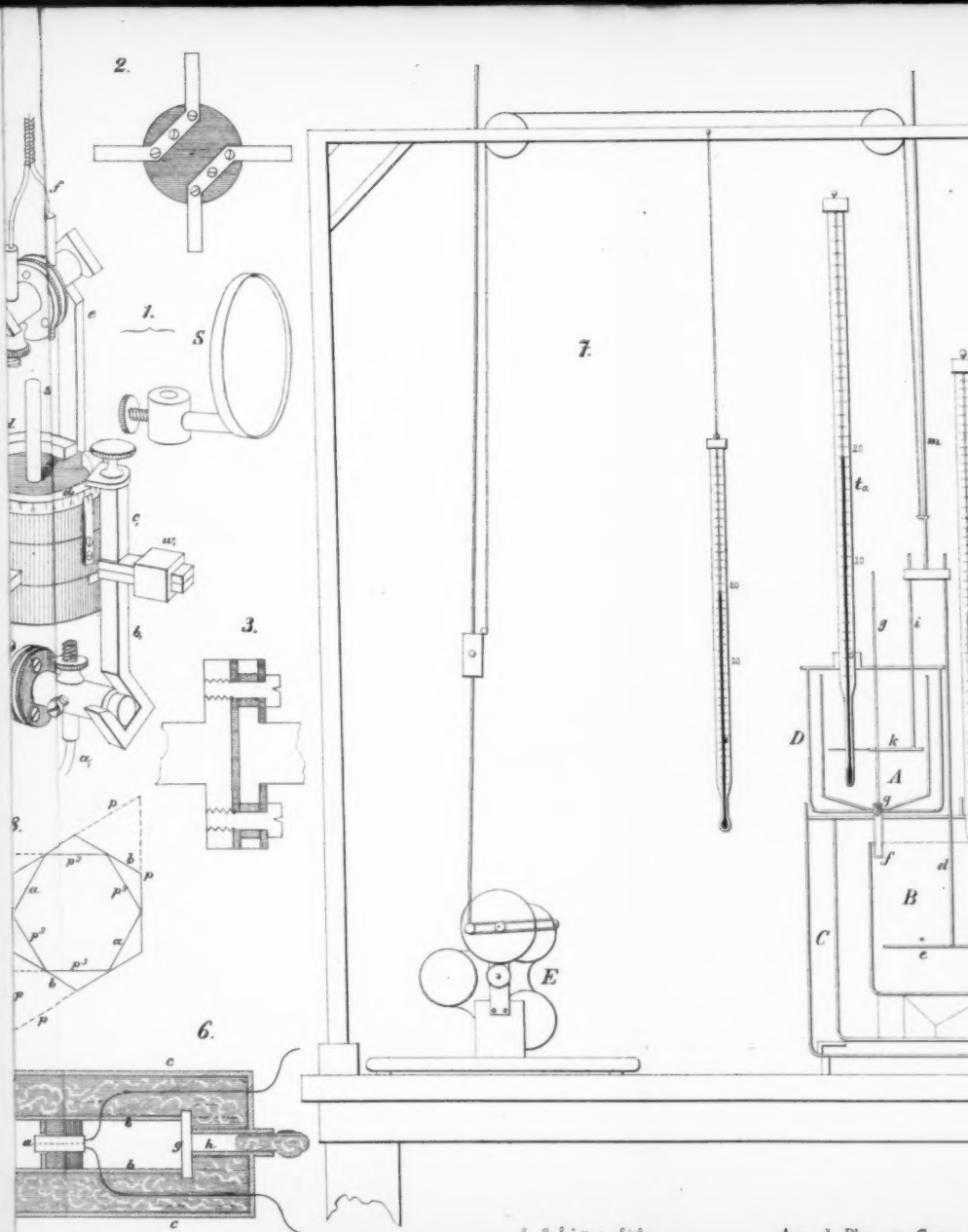
4.

5.





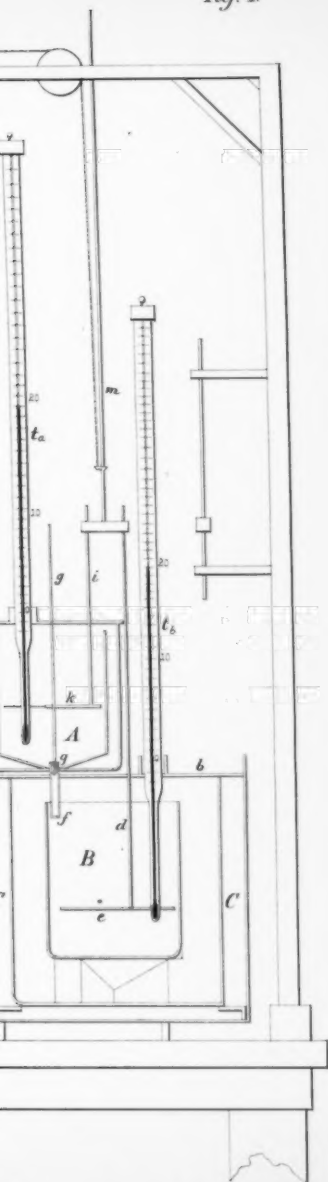
Ch. Schür

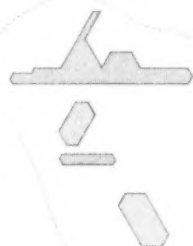
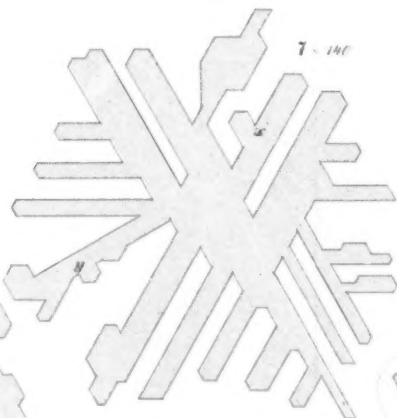
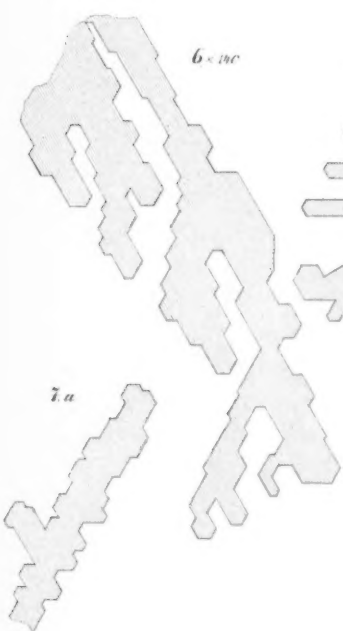
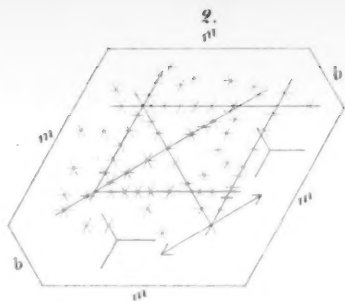
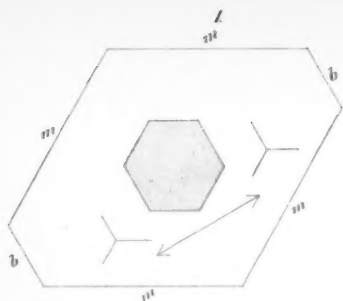


A. Schützler lief.

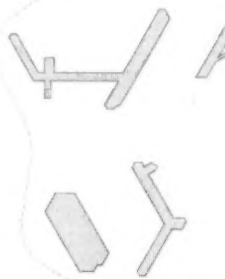
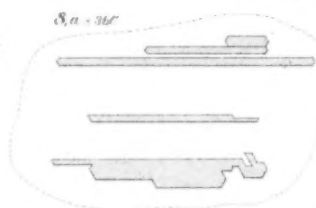
Ann d. Phys. u. Chem.

Taf. I.

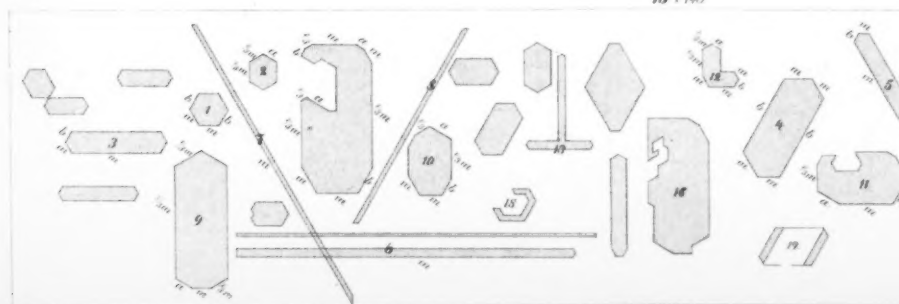


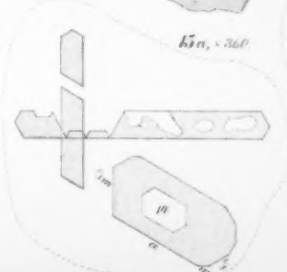
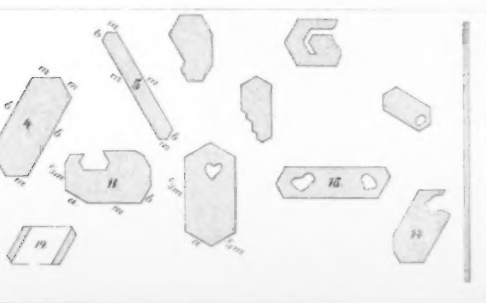
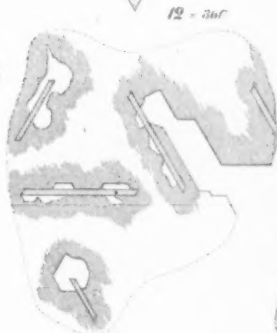
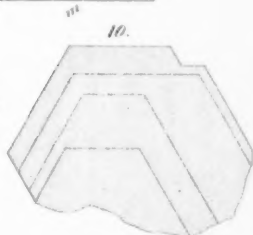
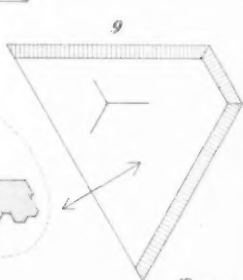
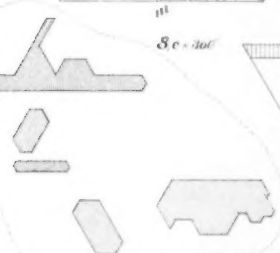
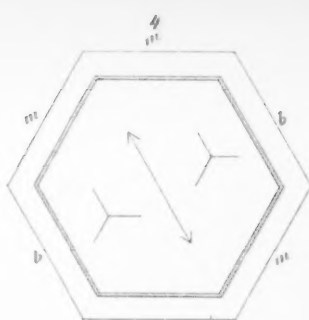
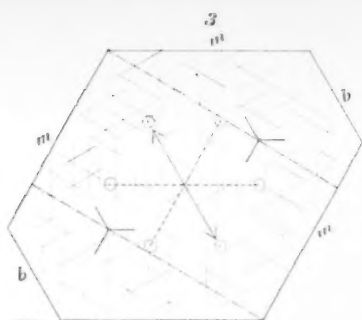


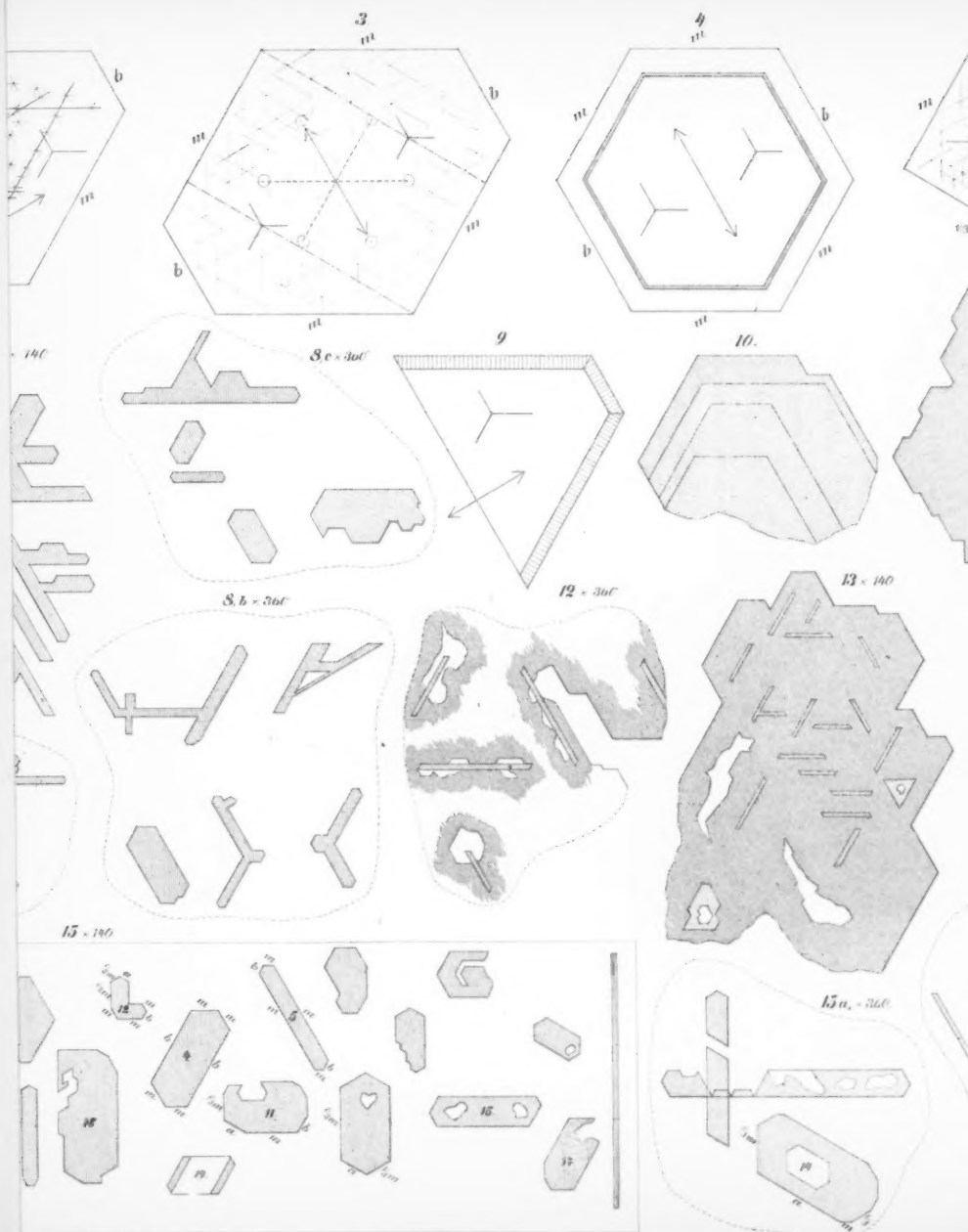
8, 6 x 500

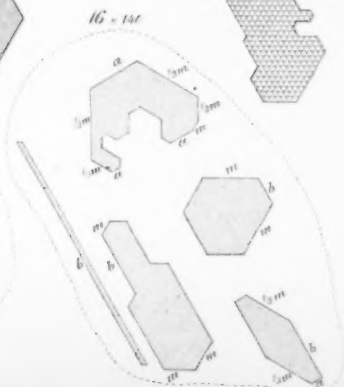
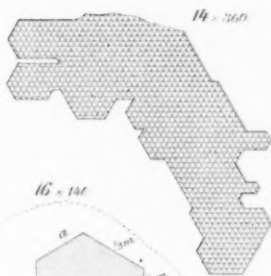
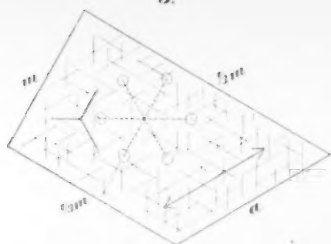


15 x 100









zwei-eiger
Glimmer.



eine-eiger
Glimmer.



Permin.



Eisenglanz.



Lepidolith.

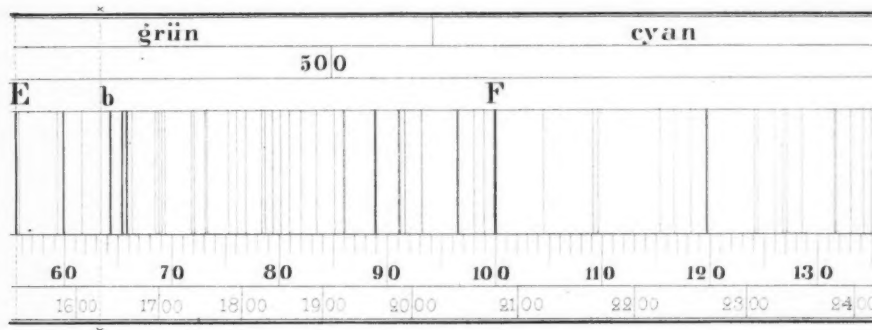
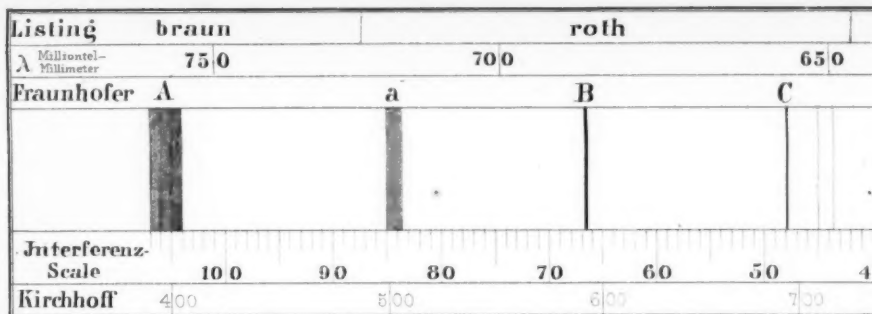


Fig. 3.

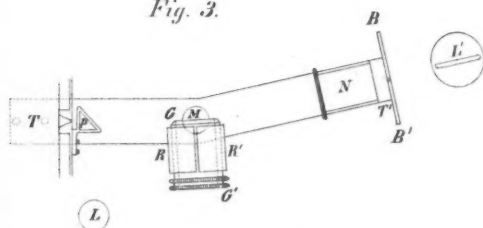


Fig. 4.

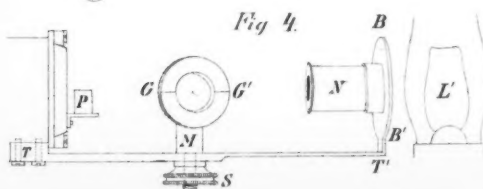
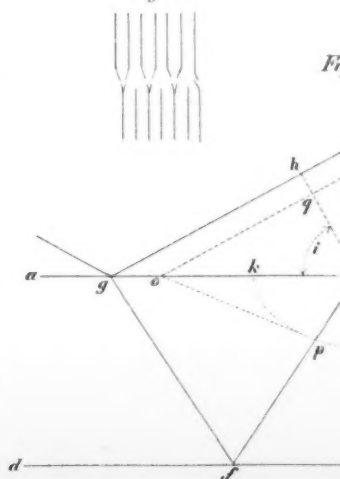


Fig. 5.



A. Schützgen Sohn Druck Berlin

Fig. 6.

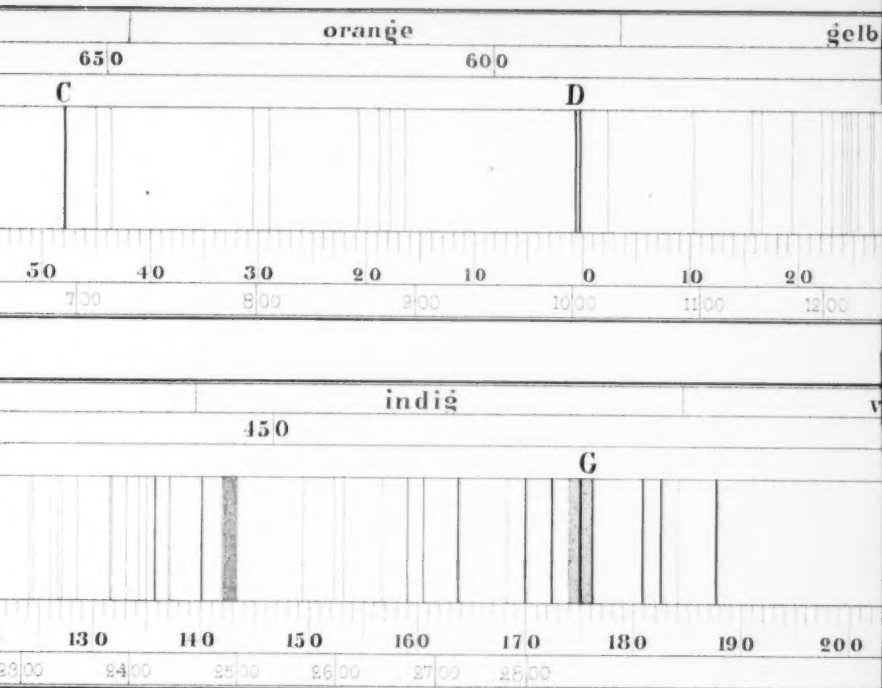


Fig. 2.

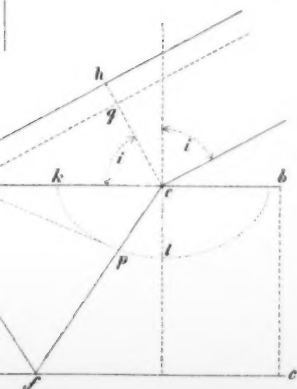


Fig. 3.

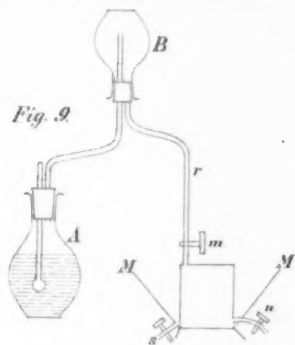


Fig. 7.

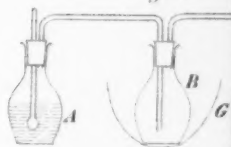


Fig. 1.

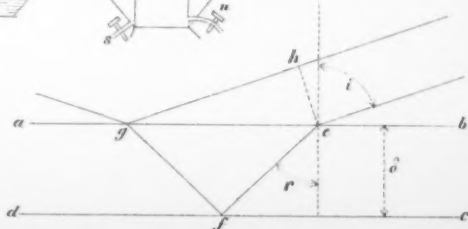


Fig. 6.

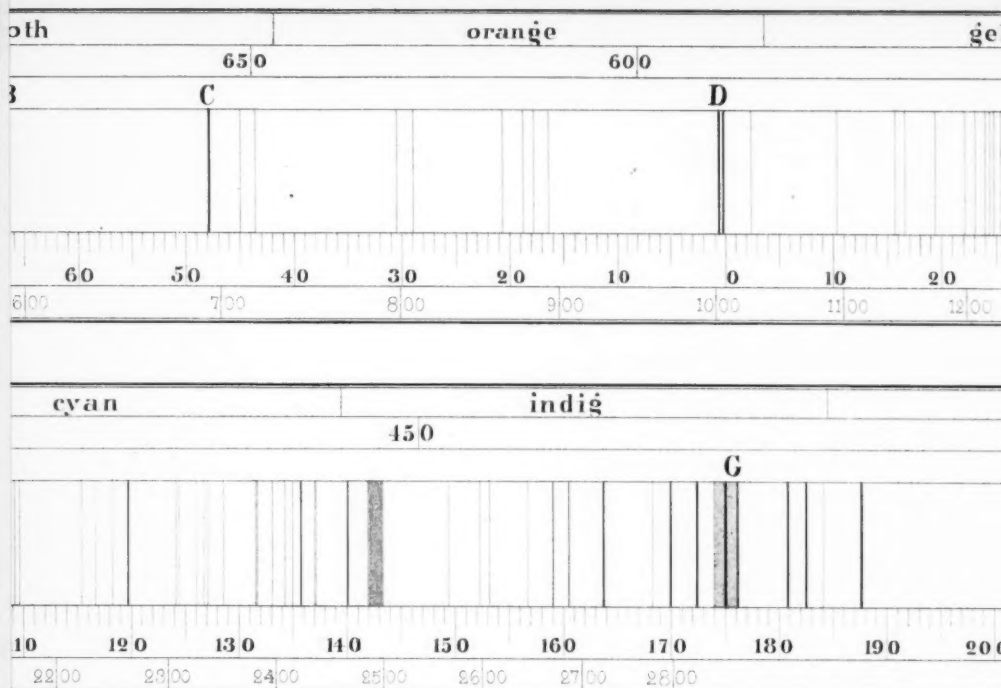


Fig. 5.



Fig. 2.

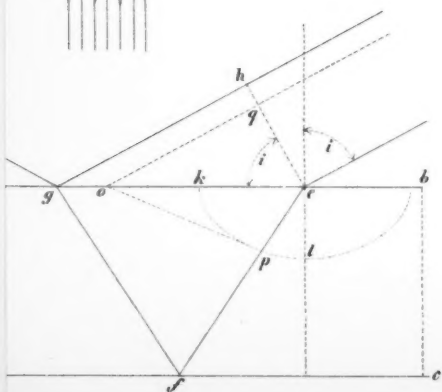


Fig. 3.

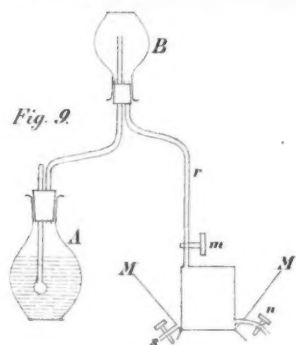


Fig. 7.

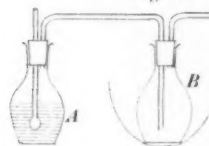
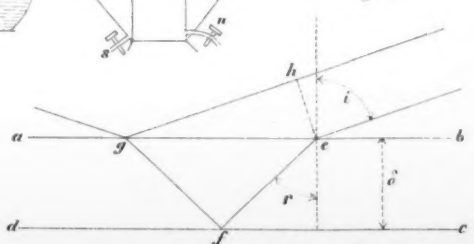
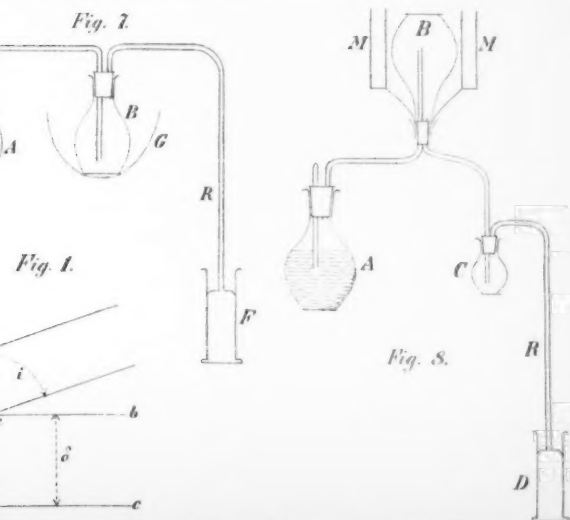
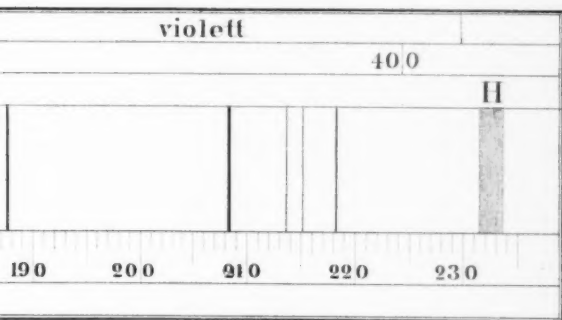
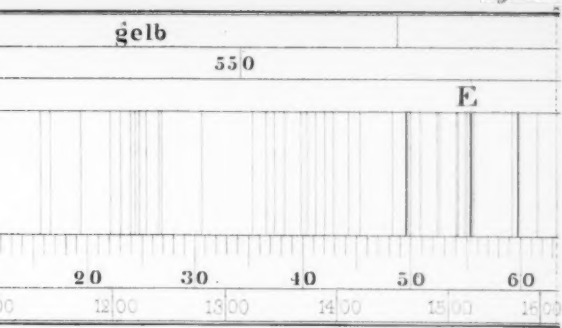
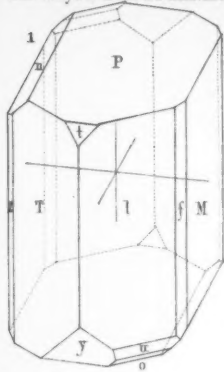


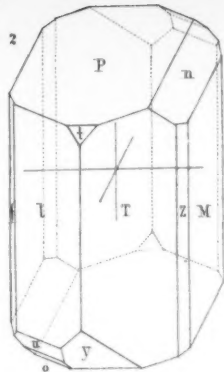
Fig. 1.



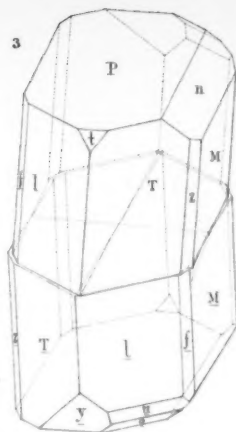




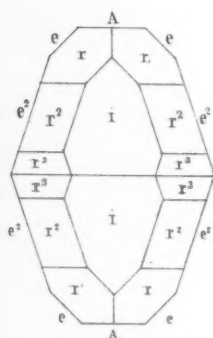
14 a



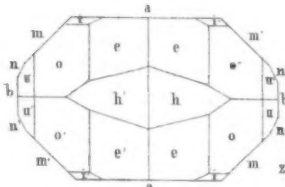
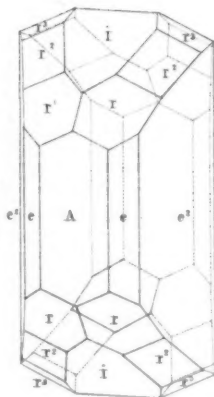
14



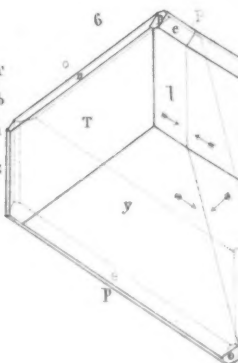
16 a



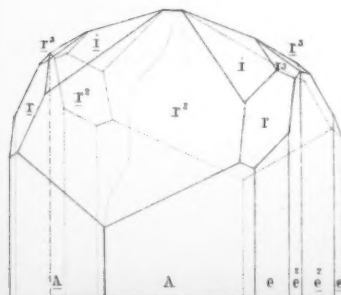
15



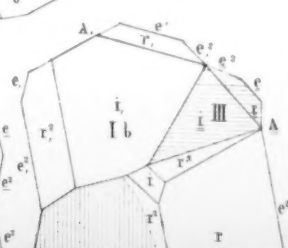
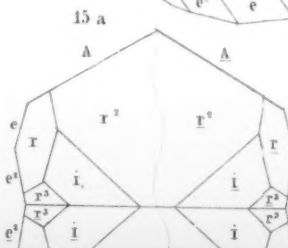
16

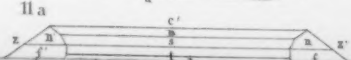


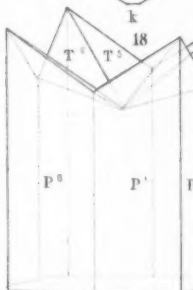
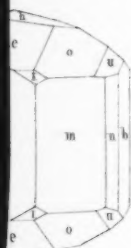
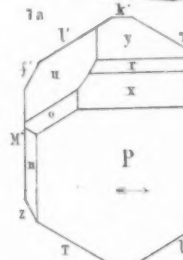
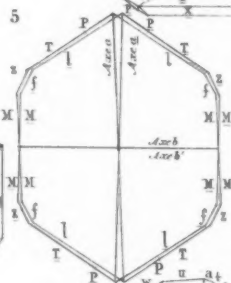
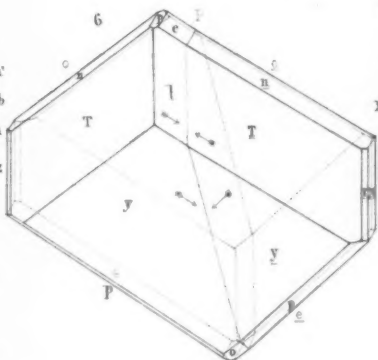
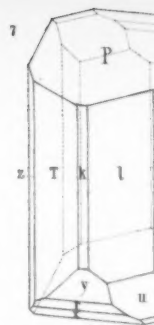
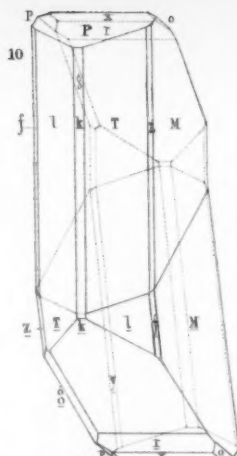
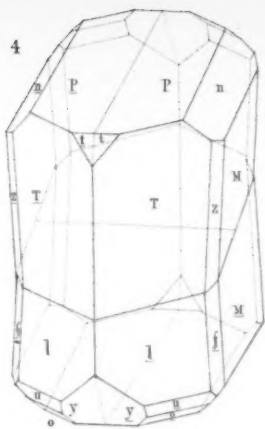
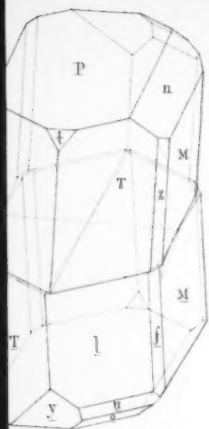
13



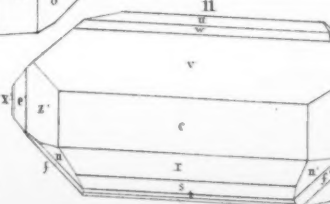
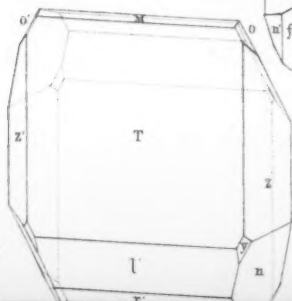
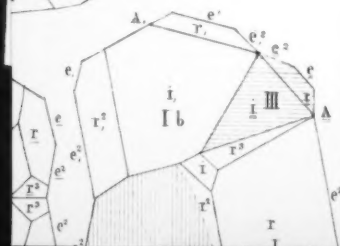
15 a



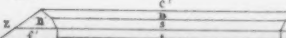


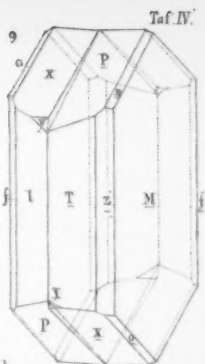
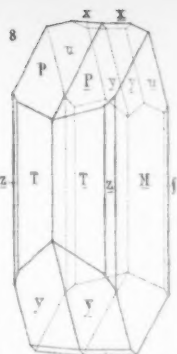
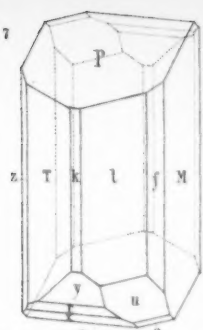


13

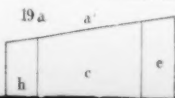
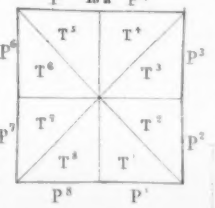
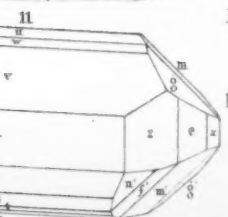
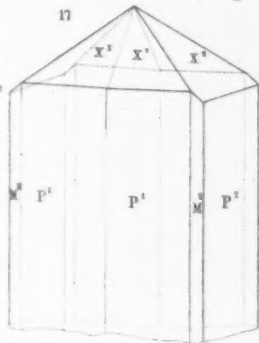
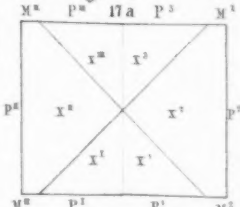
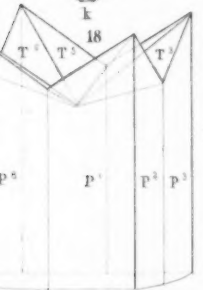
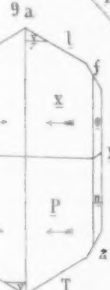
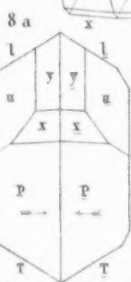
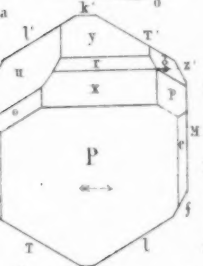


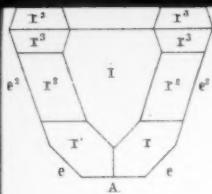
11a



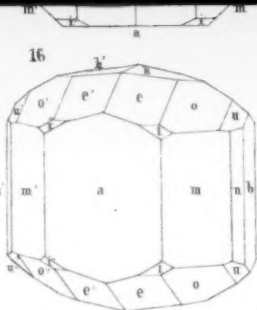
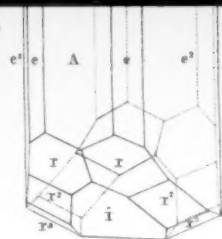


Taf. IV.

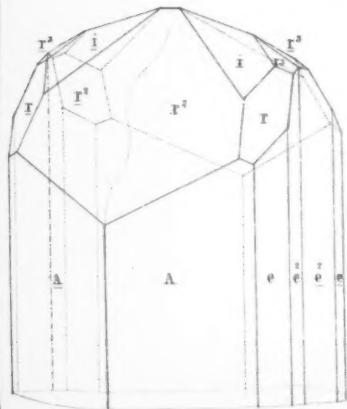




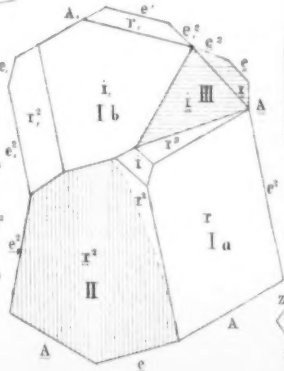
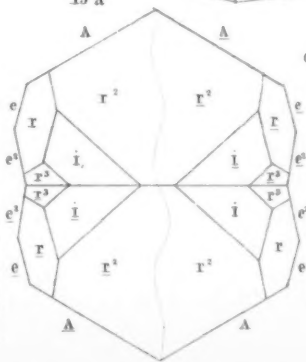
15



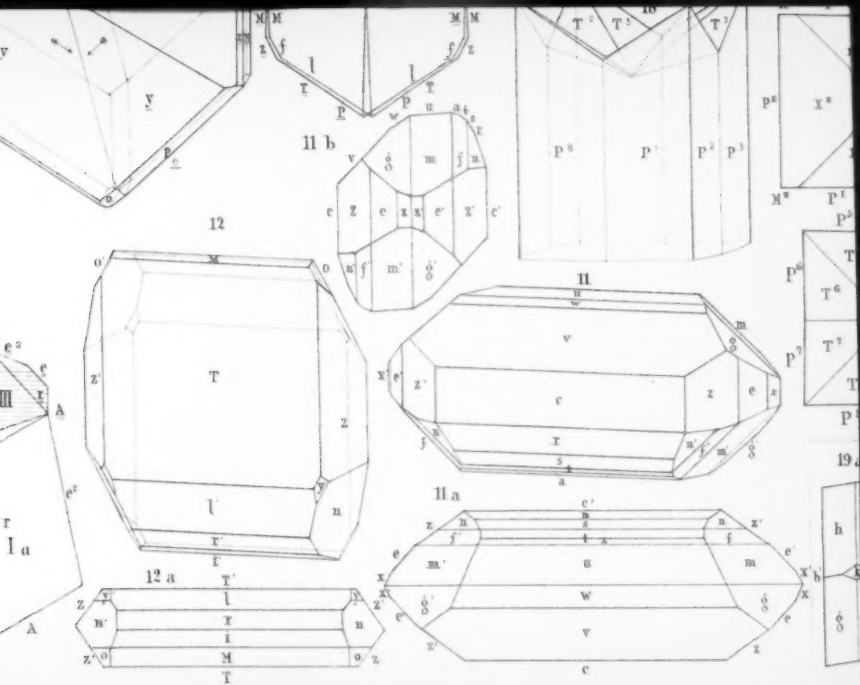
13



15 a

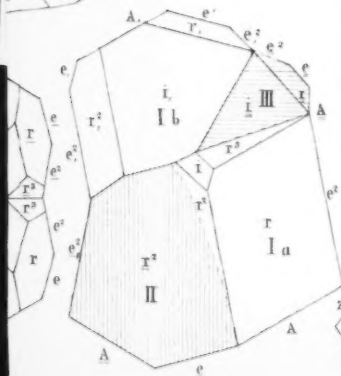


GeRath del.

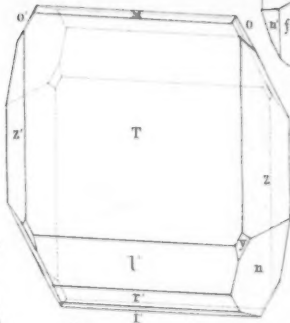




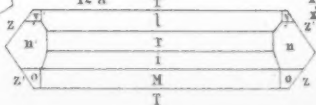
13



12



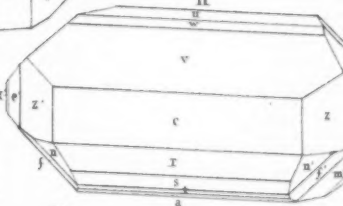
12 a



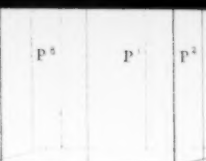
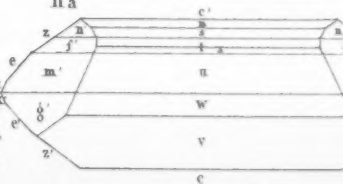
11 b

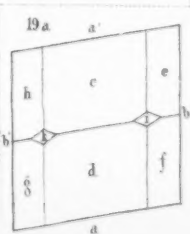
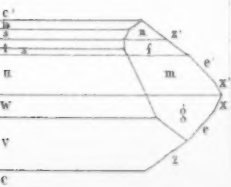
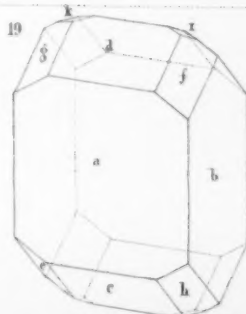
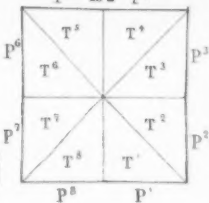
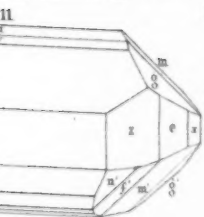
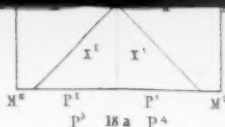
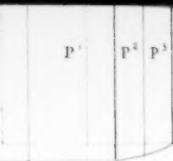


11



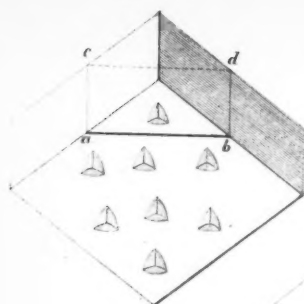
11 a



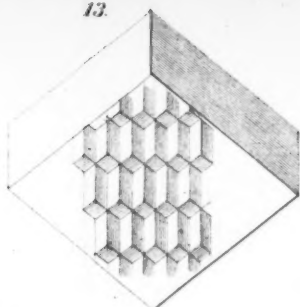


Lith. Just. v. A. Henry in Bonn.

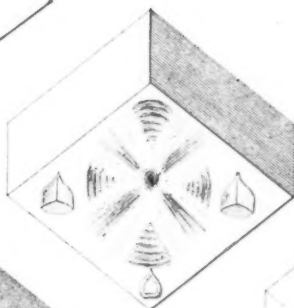
12.



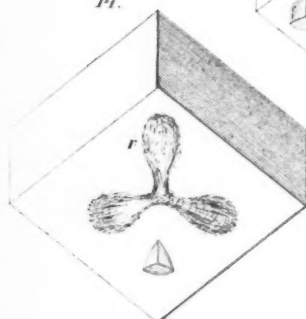
13.



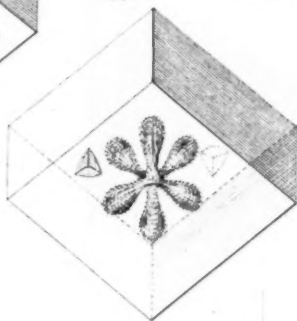
16.



14.



15.



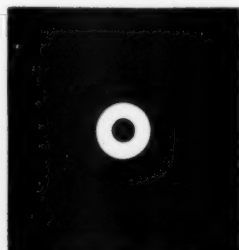
19a



19.



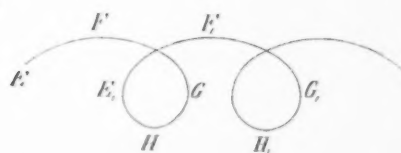
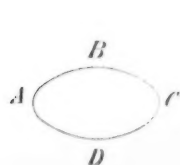
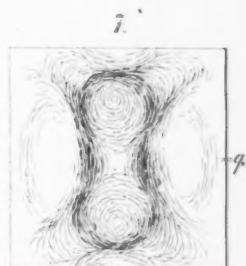
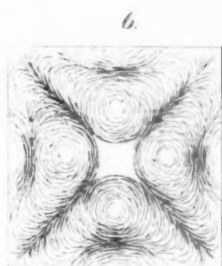
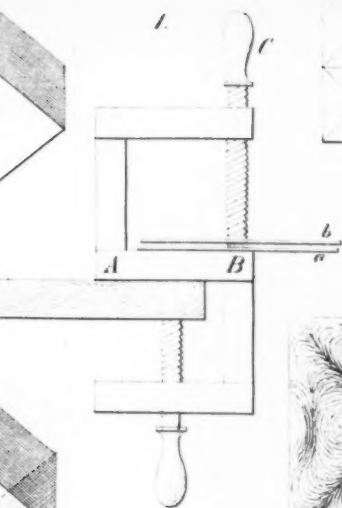
18.



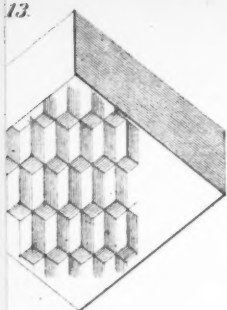
17.



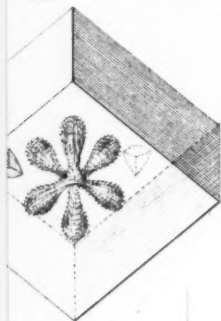
Dr. Schlegel, Prof. Inst. Berlin.



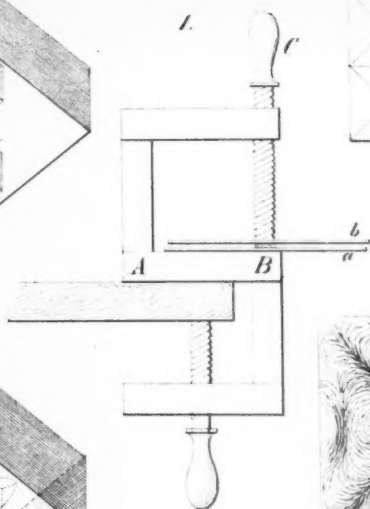
13



15.



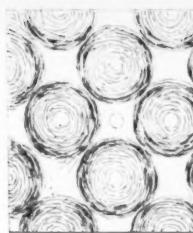
1.



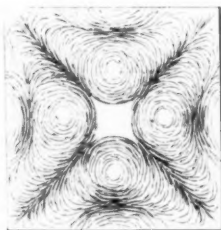
2.



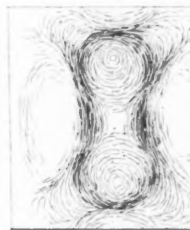
3.



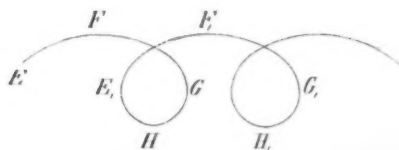
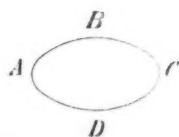
6.



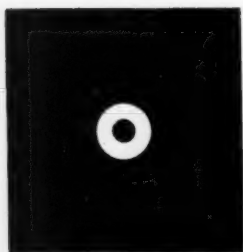
7.



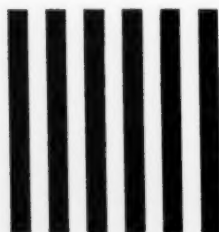
24.



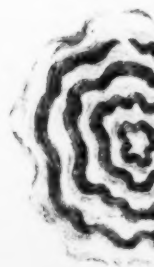
18.



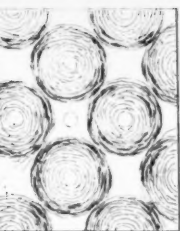
20.



21.



3



4



5



8



9



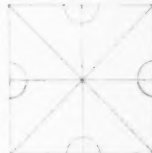
7



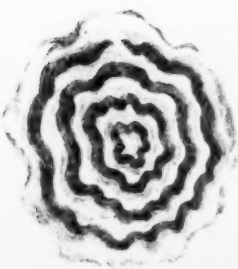
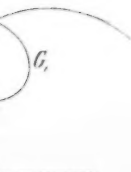
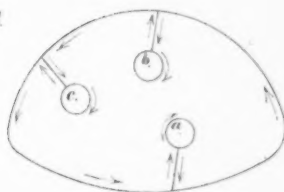
10



11

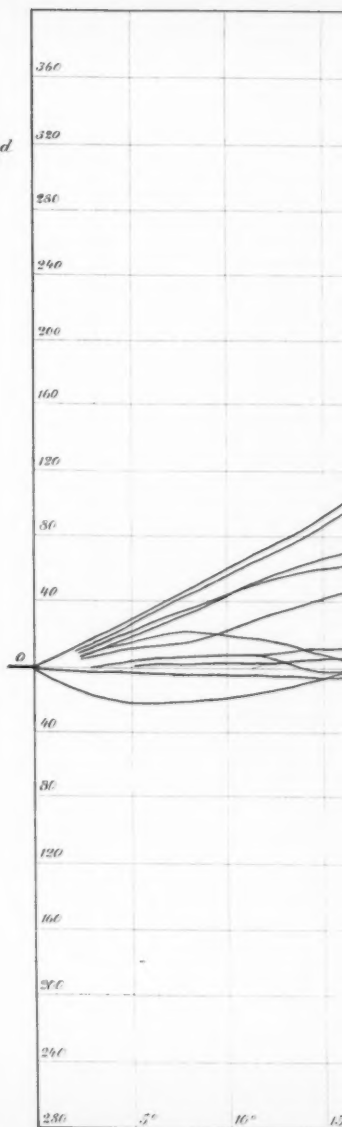
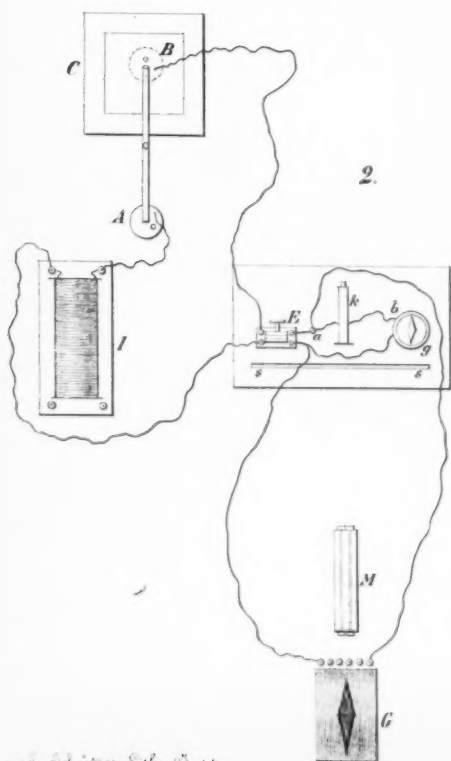
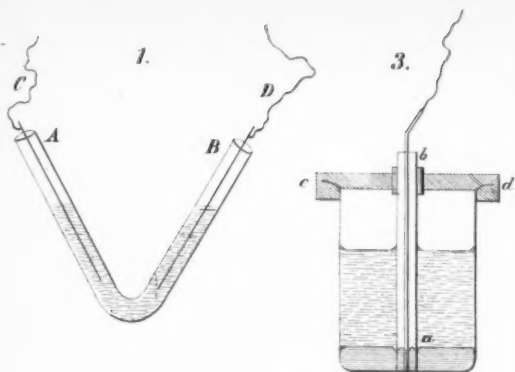


23



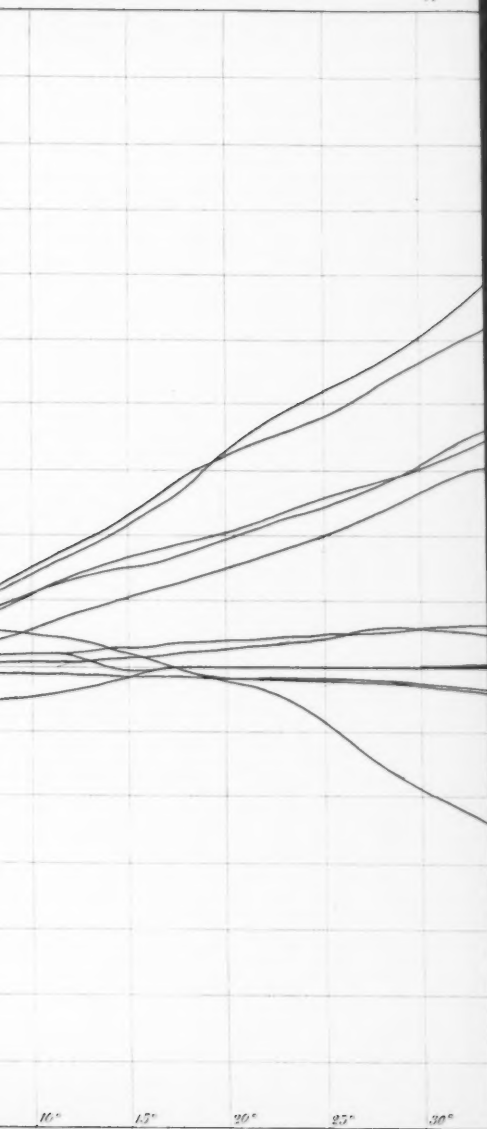
29

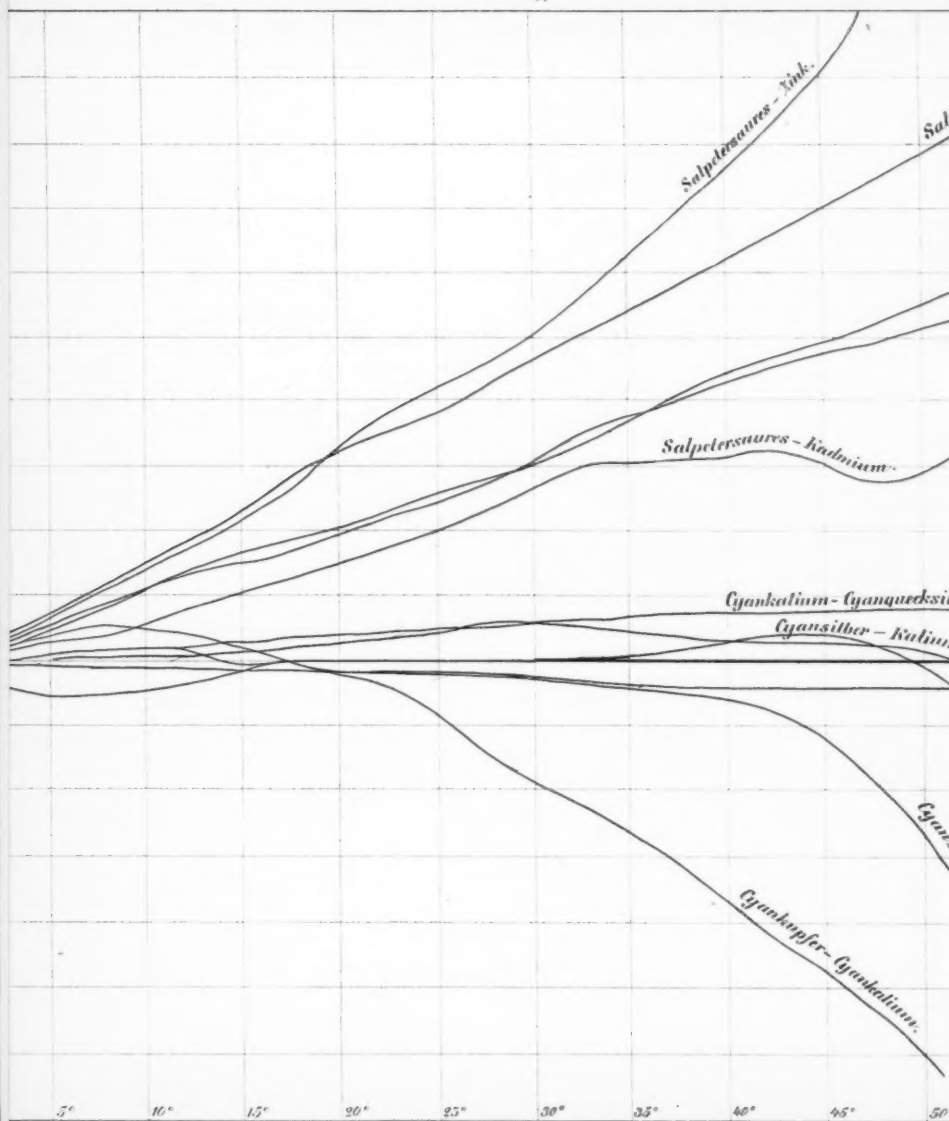




Dr. Schützgen's Self-Action

4.





Taf. VI.

